

21 世纪高等院校教材
普通物理教程之二

热 学

(第二版)

张玉民 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书简明、系统地阐述了热学的基本内容。作者在准确、清晰地阐述热学基本概念和规律的同时,注重反映与热学内容相关的前沿学科知识以及与其他学科的联系。书中例题内容丰富、取材广泛,既有利于读者加深对基本概念和规律的理解,也有利于培养其分析和解决问题的能力。

本书可作为综合大学、工科院校以及师范院校的热学教材,也可供有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

热学/张玉民编著. —2版. —北京:科学出版社,2006

21世纪高等院校教材·普通物理教程之二

ISBN 7-03-015185-2

I. 热… II. 张… III. 热学-高等学校-教材 IV. O551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 035359 号

责任编辑:昌盛 赵 靖/责任校对:赵桂芬

责任印制:安春生/封面设计:陈 敬

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000年5月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2006年1月第 二 版 印张:15

2006年1月第六次印刷 字数:278 000

印数:17 001—21 000

定价: 18.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

序

今年是世界物理年。中国科学技术大学的几位教授编写的这套普通物理教材即将与读者见面,是对物理年的一份厚礼。

物理学是整个近代科学技术的基础,它是培养和提高学生科学素质、创新思维方法和科学研究能力的重要基础课。中国科学技术大学创办几十年来,培养出了大批的优秀人才,他们基础厚实、思维活跃、具有开拓精神、后劲足,受到了国内外用人单位的称赞。科大办学的成功经验之一就是科大自创办以来一直十分重视数学、物理等基础课教学。几十年来科大积累了丰富的基础课教学经验,编写这一套普通物理教材的几位教授他们都已在科大执教几十年,他们一边从事教学,一边从事科研,这一套教材是他们几十年教学成果的结晶。在这套书中作者较好地处理了下面几个关系:

一、较好地处理了经典物理和近代物理的关系。在书中他们强调经典物理的基本理论和基本规律的系统性和完整性,但尽量砍去枝蔓、压缩篇幅,同时对内容结合紧密又较易延伸的有关近代物理内容增加了有关章节和段落。

二、较好地处理了理论联系实际的关系。在保持物理学基本规律和基本理论的系统性的同时,在选择例题和习题时,作为基本原理和基本规律的应用,尽可能联系实际,特别是增加与近代高技术相联系的内容。

三、较好地处理物理和数学的关系。作为普通物理,他们既重视了物理图像、物理概念的阐述,同时也具有一定的数学深度,以提高学生解决实际问题的能力。

四、较好地处理传播知识和培养学生素质之间的关系。在书中他们注重了培养学生的科学素质和创新能力思维方法的培养,使学生逐步领悟和掌握物理学中每解决一个关键问题时,如何提出问题、建立模型、发现规律、创立理论等一整套思维方法和实验分析手段,使学生既要看到物理学发展史中科学家的作用,又要懂得科学的发展是一个继承和积累的过程。在书中介绍了一些重要科学家在为科学做出重大贡献时所表现出来的特殊品格和献身精神,使学生得到启迪。

今天,这套书与读者见面了,我对科大几十年来物理教学的这一成果感到由衷的高兴,盼望今后更多的好教材层出不穷。

杨国桢

2005年11月

前 言

随着高校教学改革的深化,大学物理课程的教学学时被大量压缩调整.物理课程中的热学教学学时,理科院系一般从 54 学时压缩至 30 学时左右,工科院系一般也从 32 学时压缩至 24 学时左右.热学课程的学时这样大量压缩之后,仍沿用原来四五十万字的大部头热学教材进行教学就困难了.本书正是为解决当前热学教学中的这一困难而编写的.

为了使本书在作为热学课程教材时,既不会降低课程的质量水平,又能使其篇幅压缩在与当前热学课程的教学学时相适应的范围内,我们将本书的内容取材集中在热学的基本概念、热现象的重要实验事实、热学中的基本规律及其重要应用上,并精选适当数量的例题帮助读者加深对这些内容的理解和培养他们分析解决问题的能力.同时,书中尽可能避免重复中学物理课程的内容,在文字叙述上尽量做到精确清晰、简明扼要.本书篇幅在 25 万字左右,分为 6 章.对于 30 学时左右的热学课程,可以讲完本书六章内容.若只有 24 学时左右的热学课程,可以讲本书的前五章内容.本书在体系上,采取把热现象的宏观描述同微观描述分开阐述的方式,这样便于读者阅读本书时思路清晰,并对全书内容易于形成整体连贯的图像.在基础课教材内容更新和适当反映当前科学前沿成果方面,本书也作了一些努力.

由于作者学识与经验所限,不妥和错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正.

张玉民

2005 年 6 月

于中国科学技术大学

目 录

第 1 章 热学基础知识与温度	1
1.1 热学基础知识	1
1.1.1 热现象及其宏观理论	1
1.1.2 热运动与热现象的微观理论	2
1.2 热力学系统、状态与过程	15
1.2.1 热力学系统	15
1.2.2 系统状态与状态参量	15
1.2.3 准静态过程	18
1.3 热力学第零定律与温度	19
1.3.1 热力学第零定律	19
1.3.2 温度	20
1.3.3 温标	22
1.4 状态方程	25
1.4.1 理想气体的状态方程	25
1.4.2 混合理想气体的状态方程	28
1.4.3 实际气体的状态方程	29
1.4.4 简单固体与液体的状态方程	32
习题 1	34
第 2 章 热力学第一定律及其应用	36
2.1 功与热量	36
2.1.1 功	36
2.1.2 热量	39
2.2 内能与热力学第一定律	44
2.2.1 内能	44
2.2.2 热力学第一定律	45
2.3 热力学第一定律的应用	47
2.3.1 热容量与焓	47
2.3.2 理想气体的内能与焓	49
2.3.3 理想气体准静态绝热过程与 γ 的测量	54
2.3.4 多孔塞实验与焦耳-汤姆孙效应	57

2.3.5 循环过程与热机效率	63
习题 2	70
第 3 章 热力学第二定律与熵	75
3.1 热力学第二定律的经典表述	75
3.1.1 自然界实际热力学过程的不可逆性	75
3.1.2 热力学第二定律的经典表述	78
3.2 卡诺定理与热力学温标	80
3.2.1 卡诺定理	80
3.2.2 一般 p - V 系统内能 U 与体积 V 的关系	84
3.2.3 热力学温标	86
3.3 克劳修斯的等式与不等式	89
3.4 熵与熵增加原理	93
3.4.1 熵的定义	93
3.4.2 熵与熵差的计算	95
3.4.3 热力学基本方程与 T - S 图	101
3.4.4 熵增加原理与熵的统计解释	103
习题 3	110
第 4 章 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律	114
4.1 理想气体压强公式与温度的统计解释	114
4.1.1 气体分子动理论与理想气体压强公式	114
4.1.2 温度的统计解释	116
4.2 麦克斯韦分布律及其应用	118
4.2.1 统计规律性与概率分布	118
4.2.2 麦克斯韦速度分布律	124
4.2.3 麦克斯韦速率分布律	129
4.2.4 麦克斯韦分布律的应用	132
4.2.5 麦克斯韦速率分布律的实验验证	136
4.3 玻尔兹曼分布律	138
4.3.1 玻尔兹曼分子数密度分布律	138
4.3.2 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律	141
4.4 能量均分定理与理想气体的热容量	143
4.4.1 自由度与能量均分定理	143
4.4.2 理想气体的内能与热容量	146
习题 4	151
第 5 章 气体输运过程的分子动理论基础	154

5.1	非平衡态与非平衡态过程	154
5.1.1	平衡态与非平衡态	154
5.1.2	无序向有序的转变	156
5.2	气体的热传导过程与能量输运	158
5.2.1	热传导的实验规律	159
5.2.2	气体系统热传导实验规律的微观解释	161
5.2.3	理论所得结果的讨论	163
5.3	黏滞性与动量输运	164
5.3.1	黏滞力的实验规律	165
5.3.2	气体黏滞性实验规律的微观解释	166
5.3.3	理论结果的讨论	168
5.4	气体扩散现象与物质输运	169
5.4.1	气体扩散的实验规律	169
5.4.2	气体扩散实验规律的微观解释	171
5.4.3	理论结果的讨论	173
5.4.4	稀薄气体中的输运过程	174
	习题 5	175
第 6 章	固、液体性质简介与相变	177
6.1	固体与液体性质简介	177
6.1.1	固体性质简介	177
6.1.2	液体性质简介	182
6.2	单元系一级相变特征与复相平衡	190
6.2.1	相与相变	190
6.2.2	单元系一级相变的普遍特征	191
6.2.3	复相平衡与相平衡条件	192
6.2.4	相图	195
6.2.5	克拉珀龙 (Clapeyron) 方程	197
6.3	气液相变与临界点	198
6.3.1	蒸发与沸腾	198
6.3.2	饱和蒸气压方程和沸点与压强的关系	202
6.3.3	临界点	204
6.4	固液相变与固气相变	210
6.4.1	固液相变	210
6.4.2	固气相变	211
6.5	相变分类与超流和超导现象	214

6.5.1 相变分类	214
6.5.2 超流现象与 λ 相变	215
6.5.3 超导电性和正常态与超导态相变	217
习题 6	219
习题答案	221
附录 常用常数表	227

第 1 章 热学基础知识与温度

1.1 热学基础知识

“热学”是研究宏观物体的各种热现象及其相互联系与规律的一门学科。它是物理学的重要组成部分,也是自然科学中的一门基础学科。

1.1.1 热现象及其宏观理论

人们通过感官所了解的周围世界,是由各种各样的宏观物体(包括固态、液态和气态物体)所组成的。所谓宏观物体,是指在尺度上远比原子、简单分子这种微观粒子大得多、而能被人们直接感受到的物体。热学研究的对象就是各种宏观物体。

经验告诉我们,宏观物体的各种性质,都与它的冷热状态密切相关。随着物体的冷热状态的变化,其各种宏观性质也跟着变化。物体的冷热状态通常用“温度”这个量来表述(温度的严格科学定义将在 1.3 节讨论)。大家知道,随着物体温度的变化,它的体积也跟着变化,一般是热胀冷缩。很硬的钢件烧红之后会变软,而经过突然冷却(淬火)又会变得更坚硬。一般金属导体的电阻随着温度升高而增大,还有一些金属或其氧化物在其温度降至某一临界温度后,其电阻突然消失,变成超导体。室温下的半导体,在高温下会变成导体,而在低温下又会变成绝缘体。室温下的铁、钴、镍呈现出具有剩余磁性的铁磁性质,但当加热到它们的居里温度以上后,又会变成没有剩余磁性的磁顺体。宏观物体在各种温度下都在进行热辐射,其辐射强度按波长的分布,随温度的变化而改变。温度越高,对应于辐射强度最大值的光波波长越短,因而辐射光的颜色随温度的升高由红向黄、蓝、紫端变化。室温下的固态金属块,在高温下会变成可流动的液态,在更高温度下又会变成气态蒸气。化学反应的速度、生物繁殖生长的快慢,都与温度有关。总之,宏观物体的几何性质、力学性质、电磁性质、光学性质、化学性质乃至存在的形态等都与物体的冷热状态相关联。一切与宏观物体冷热状态相关联的自然现象,都称为热现象。热现象是自然界中一种普遍现象,研究宏观物体热现象的基本规律及其应用是“热学”这门学科的基本任务。

大量实验事实表明,各种宏观物体发生的热现象虽然各式各样,但它们却遵守着一些普遍规律。当冷热不同的任意两个宏观物体进行热接触后,总是热物体变冷,冷物体变热,最后它们趋于冷热相同的状态。对宏观物体系统做功或传递热

量,都会改变由此物体系统的宏观性质所描述的系统宏观状态.要使物体系统的宏观状态发生一定的变化,即从一个一定的宏观状态变到另一个一定的宏观状态,对物体系统所做的功与传递的热量之和总是保持恒量.在对大量热现象的观察中还发现,所有与热现象有关的过程都有一定的自发进行方向.譬如两个冷热不同的物体热接触后,总是自发地按热物体变冷和冷物体变热的方向进行,而反向过程,即热物体变得更热而冷物体变得更冷的过程不会自发地发生;运动物体可以自发地消耗其动能以克服摩擦力做功使物体变热,而使静止的物体自发地变冷一点并使物体增加动能运动起来是不能自发地发生的;装在连通器里的不同气体(或液体)可以自发地相互扩散以达到均匀混合状态,但已扩散均匀的混合气体,是不会自发地再彼此分离开来的.总之,自然界实际发生的所有热现象过程都是不可逆过程,都有一定的自发进行方向,其逆过程是不会自发地发生的.在研究获取低温的各种途径中,发现物体的温度存在一个低温极限——绝对零度(0K).随着低温技术的发展,人们可以获得越来越接近绝对零度的低温,但要完全达到绝对零度是不可能的.目前人们虽已能获得 5×10^{-8} K 的低温,但还是不能达到绝对零度的温度.从以上所述可以看出,宏观物体的热现象是遵守一些普遍规律的.从大量热现象的实验事实归纳总结发现,任何宏观物体的热现象都普遍遵守三条基本实验规律,这三条热现象普遍规律称为热力学三定律.

以热力学三定律为基本依据,把所研究的宏观物体视为有明确界面的连续介质系统,而不考虑其内部具体的微观结构,通过数学手段进行严密的演绎和推论,就可以得出描述热现象的各种宏观物理量之间的关系和热现象过程进行的方向与限度,从而建立起一套处理热现象的宏观理论.专门阐述这一理论的学科称为“热力学”.在本书的第 1 章、第 2 章和第 3 章中,我们将讨论热现象宏观理论(即“热力学”)的基础知识.

1.1.2 热运动与热现象的微观理论

以热力学三定律为基础的热现象宏观理论是建立在广泛实验事实基础上的理论.它只把所研究的宏观物体视为一个有明确边界的连续介质系统,而不去分析其内部的具体微观结构,所以这个理论虽然有高度的可靠性和广泛的适用性,但不能对所研究的物体特性给出具体结论.要给出具体结论,往往需要提供反映该物体本身特性的实验观测材料.这个理论的不足之处还在于,因其不从宏观物体的内部微观结构和内部物质运动去研究其发生的热现象,所以它不能揭示出热现象的本质,对描述物体宏观性质的物理量也不能给出更深刻的含义.至于与组成宏观物体内部物质运动直接相关的涨落现象,热现象的宏观理论就更无能为力了,而这种涨落现象在某些情况下又往往是不能忽略的.综上所述,为弥补热现象宏观理论的不足,还必须从宏观物体的微观结构以及组成宏观物体的内部物质运动入

手,去研究宏观物体的热现象.为此,我们先要讨论一下宏观物体内的物质分布结构及其运动情况.

1. 宏观物体是由大量分子组成的

科学技术发展到今天,人们对宏观物体内部的构造已有了相当清楚地了解.宏观物体(包括气体、液体或固体)都是由大量分子组成的.这里所说的“分子”是泛指组成宏观物体的结构粒子,它可能就是若干原子组成的分子,也可能是原子或离子.宏观物体是由大量分子组成的,大量到什么程度?我们不妨来稍加估算.大家知道,分子的质量 m 是很小的,以千克(kg)作单位, m 小到 10^{-27} kg, kg 这种单位用作分子质量的单位是太大了,不方便.通常以碳的同位素 ^{12}C 原子质量的 $\frac{1}{12}$ 作为量度分子(或原子)质量的单位,并把它称为原子质量单位(简称为 u), $1\text{u} = 1.6605655 \times 10^{-27}$ kg. 采用原子质量单位后,一个分子的质量 $m = M_r \text{u}$, 量 M_r 叫做该种分子的相对分子质量,又称为该种分子的分子量.在热学和化学中,对相同分子(更广泛地说应为相同结构粒子)组成的宏观物体物质,常采用摩尔(符号为 mol)作为物质的量的单位来表示宏观物体所包含的物质的量的多少.摩尔是这样规定的:当某种相同分子组成的物质系统中所包含的分子数与质量为 0.012kg 的碳-12(^{12}C)中的原子数相同时,该物质系统中的物质的量叫 1 mol. 分子量为 M_r 的 1mol 物质的质量 $\mu = \frac{0.012}{12\text{u}} \cdot M_r \text{u} = M_r \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此, 1mol 任何物质包含的分子数目 N_A 应为

$$N_A = \frac{\mu}{m} = \frac{M_r \times 10^{-3}}{M_r \text{u}} = 6.022045 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

N_A 是个重要的普适常数,叫做阿伏伽德罗(Avogadro)常量.由阿伏伽德罗常量 N_A 和物体的密度 ρ ,很容易算出宏观物体单位体积内的分子数 n 为

$$n = \left[\frac{\rho}{\mu} \right] N_A = \frac{\rho}{M_r \cdot 10^{-3}} N_A \quad (1.1.1)$$

这里密度 ρ 的单位取国际单位制单位 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, n 称为物体的分子数密度.通常条件(是指温度为室温、压强为 1 atm 条件)下, N_2 气的密度 $\rho = 1.15 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, N_2 的分子量 $M_r = 28$, 由(1.1.1)式可得其分子数密度 $n = 2.5 \times 10^{25} \text{m}^{-3} = 2.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$; 液体水的密度 $\rho = 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水(H_2O)的分子量 $M_r = 18$, 可得其分子数密度 $n = 3.3 \times 10^{28} \text{m}^{-3} = 3.3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$; 固体铜(Cu)的密度 $\rho = 8.9 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 其分子量 $M_r = 64$, 可得其分子数密度 $n = 8.4 \times 10^{28} \text{m}^{-3} = 8.4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$. 总之, 通常条件下, 气体每立方厘米的分子数数量级是 10^{19} , 而液体和固体每立方厘米的

分子数数量级是 $10^{22} \sim 10^{23}$, 液体、固体的分子数密度比气体大 3~4 个数量级. 在宏观物体中, 尘埃灰粒算是非常小的物体了, 其线度只有 10^{-4} cm, 体积约 10^{-12} cm^3 , 而它包含的分子数仍高达 $10^{23} \times 10^{-12} = 10^{11}$ 个. 若每秒钟数一个, 要数完这些分子也得数上 3000 多年. 要是每秒钟数 3 个分子, 数完一立方厘米里的气体分子, 就需要 10^{12} 年, 这比宇宙的年龄还要长. 可见, 宏观物体内具有的分子数目是非常巨大的!

2. 分子的热运动及其实验事实

如上所述, 宏观物体是由大量分子组成的, 1cm^3 体积内有多达 $10^{19} \sim 10^{23}$ 个分子, 这些分子是紧密地挤靠在一起呢, 还是彼此间有一定可活动的间隙呢? 实验事实告诉我们, 不管是固体、液体还是气体, 组成这些物体的分子之间都是有一定间隙的. 证明这一点的典型实验事实是, 任何物体都是可压缩的. 大家知道, 增大外加压强, 气体的体积很容易被压缩. 就是液体或固体, 增大外加压强, 其体积也会缩小, 不过同气体相比, 液体与固体比较难于压缩罢了. 实验表明: 通常条件下, 施于固体的外加压强每增加一个大气压 (大气压为压强单位, 符号为 atm, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ N/m}^2 = 101325 \text{ Pa}$), 其体积缩小量与其原体积之比 (叫做压缩系数) 约为 $\frac{1}{10^6}$. 有人还做过这样的实验, 用 20000 个大气压的压强去挤压装在钢瓶里的油, 结果发现, 油可以透过钢瓶壁渗透出来. 这表明钢瓶壁分子之间是有间隙的, 其间隙线度与油分子线度相当. 由于通常条件下, 气体的分子数密度不到液体、固体分子数密度的 $\frac{1}{1000}$, 容易推知, 气体分子之间的平均间距要比固体、液体分子之间的平均间距大一个数量级.

组成宏观物体的大量分子之间既然存在着空隙, 那么, 宏观物体内的这些分子是一直在运动着还是静止地悬浮在空间? 大量实验事实表明: **任何宏观物体内的** **大量分子都在永不停息地运动着**. 下面举出两个明显的实验事实.

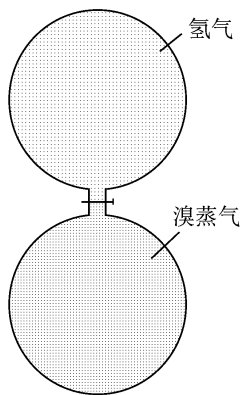


图 1.1

(a) 扩散现象

图 1.1 是一个中间用活塞隔开而上下放置的连通容器, 上面容器内装比重较轻的氢气, 而下面容器内装比重较重的褐色溴蒸气. 打开活塞经过一段时间后, 将会发现, 上面的一些氢气会跑到下面容器里, 而下面的一些溴蒸气也会跑到上面容器里. 若连通容器不太高时, 最后两种气体会达到均匀混合状态, 这种现象称为**气体扩散现象**. 由于比重小的氢气在溴蒸气的上面, 显然这种扩散现象不是因重力作用而导

致的气体流动造成的,只可能是因氢气与溴蒸气分子都在上、下、左、右不停地运动和相互碰撞所造成的.相互接触的不同液体之间和不同固体之间同样存在着扩散现象.把酒精滴入水中,酒精分子会在水中扩散开来.把两种不同的金属表面抛光清洗干净后,将它们挤压在一起,经过一段时间之后,就会发现两种不同金属的分子相互扩散到对方金属里去.不同宏观物体接触后,彼此的分子能够扩散到对方里去的这种现象清楚地表明,组成宏观物体的大量分子是在不停地运动着.在对扩散现象的观察中还发现,随着扩散物体温度的提高,扩散的速度也会加快,这表明宏观物体内的分子运动随温度的升高而加剧,即物体的温度越高,组成物体的分子平均运动得越快.这是组成宏观物体的大量分子运动的一个基本特征.

(b) 布朗运动

1827年英国植物学家布朗(R. Brown)在用显微镜观察悬浮在液体里的花粉时,发现线度只有 10^{-4} cm的花粉颗粒在液体中不停地无规运动着.这种宏观微粒在液体中的无规运动,称为布朗运动.图1.2是跟踪一颗布朗粒子(即宏观微小粒子),每隔一定时间间隔记录一下它到达的位置所得的平面图.实际上,悬浮在气体(如空气)中的

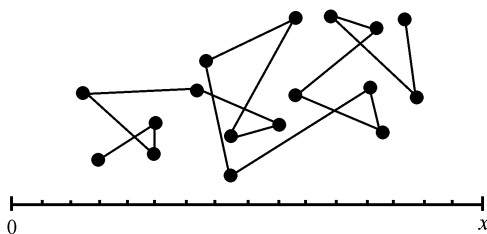


图 1.2

宏观微小粒子(如尘埃或烟雾微粒)也在不停地进行着这种布朗运动.悬浮在液体或气体中的宏观微小粒子不停地进行着无规的布朗运动表明,这种宏观微小粒子受到一种无规的作用力.这力是哪里来的?这只能是粒子周围的液体或气体分子因不停止地运动对其不断撞击产生的.实际上,布朗运动中的宏观微小粒子是线度只有 10^{-4} cm的粒子.对于这样小的布朗粒子,每个时刻撞击到粒子上的液体或气体分子数目不是很多,这会造成粒子受各方向来的分子撞击作用因涨落而不能相互抵消.某个方向受运动分子撞击得强烈,粒子就获得那个方向的净动量,从而就向那个方向运动.总之,液体或气体中宏观微小粒子的布朗运动,以及从图1.2中看到的布朗粒子运动的完全无规性清楚地表明,组成液体或气体的大量分子是在不停地运动着,而且这种运动是混乱无规的.通过对布朗运动的观察还发现,液体或气体温度越高,布朗粒子的无规运动越剧烈.这自然也是温度越高,宏观物体内的分子运动越剧烈的显示.总之,大量的实验事实表明:组成宏观物体的大量分子是在永不停息地无规运动着,这种分子运动与物体的温度直接相关,温度越高,物体内部分子运动越剧烈,这种与物体冷热直接相关的大量分子的无规运动,称为热运动.热运动是自然界物质运动的一种基本形式.一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现.

3. 分子间的相互作用力

如上所述,宏观物体是由不停运动着的大量分子组成的.但是,仅从物体内分子的热运动还不能完全说明物体的各种宏观性质.譬如,为什么组成固体、液体的大量热运动分子不会飞散?答案显然是分子之间存在着相互吸引的力.为了证明物体内分子之间存在吸引力,有人曾做过这样的实验:取一根直径约 2cm 的铅柱,用刀把它切成两段,然后把两个断面重新对接起来,两端加不大的压力就能把这两段铅柱重新再接起来,把接起来的铅柱挂起来,下端吊上几公斤的重物也不会再拉开.这个实验清楚地表明,当两段铅柱断面上的分子通过挤压相互接近到一定距离后,它们之间就会出现相互吸引力,正是这种分子间的引力使两段铅柱又接了起来.但是两片碎玻璃就不能通过挤压再拼成一片接起来的玻璃,原因是玻璃太硬,即使用很大压力挤压,也不能使两断面上的很多分子接近到引力发生的距离.如果把两片碎玻璃加热软化,再把它们接起来加以挤压,就可以拼成一片了.这些事实又表明,分子间的引力是当分子接近到一定距离后才出现的,距离太远,分子间就没有相互作用力了.分子间距离接近到一定距离后既然出现相互吸引的力,为什么固、液体又很难压缩?这显然是因为分子间除有引力外,当它们之间的距离 r 太小时还会出现排斥力.分子间发生斥力的距离比发生引力的距离还要小,并且分子间的斥力随距离 r 的减小会急速增大,以至于太靠近的分子很难进一步靠近.实际上,分子之间的这种相互作用力在气体分子之间也存在,只是通常条件下,气体分子之间的平均距离比固、液体分子间的平均距离大得多(大一个数量级),因而气体分子之间相互作用很弱.在决定气体宏观性质的因素中,分子热运动占据了主导地位.其实较低温度的气体,逐渐增大外加压力使其体积不断缩小,因而使气体分子之间的距离跟着缩小,气体分子间的作用力就会明显地显露出来,出现凝聚现象.

总之,大量的实验事实表明,组成宏观物体的分子之间存在相互作用力,这种分子间的作用力 f 与分子间的距离 r 有关, r 太大(大于 10^{-9} m),作用力趋于零,当 r 减小到分子引力发生作用的距离(称为分子引力作用半径)后,分子间出现引力相互作用, r 继续减小,引力将跟着增大,引力大到一定强度后,随 r 的减小,引力会迅速减小,当 r 减小到某一距离 r_0 时,分子间作用力为零. r_0 称为分子间的平衡距离.当 r 小于 r_0 时,分子间出现斥力, r_0 也称为分子的斥力作用半径, r 再减小,分子间的斥力将会迅速增大,使分子不能无限制地接近.分子间相互作用力 f 与分子间距离 r 之间的关系,如图 1.3(a) 中实曲线所示.

从理论上精确给出分子间的作用力 f 与分子间距 r 的函数关系是相当困难的.通常是利用一些简化模型,在实验基础上,给出 f 与 r 的半经验公式来处理问题.常用的一种分子作用力 f 与 r 的半经验公式是把分子间的相互作用力 f 视为

分子之间的斥力相互作用力和引力相互作用力两项之和,并把斥力和引力与 r 的关系设定为 r 的负指数函数关系,这样 f 与 r 的具体函数关系表示为

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t} \quad (s > t) \quad (1.1.2)$$

这里 λ, s, μ, t 是通过实验确定的常数. 公式中第一项为分子作用力 f 的斥力部分,第二项为引力部分(图 1.3(a)中虚曲线). 由于斥力随 r 减小而增大得更为迅速,所以常数 s 大于 t . 从(1.1.2)式容易得出,分子间的平衡距离 r_0 与实验常数

$$\lambda, s, \mu, t \text{ 之间的关系为 } r_0 = \left[\frac{\mu}{\lambda} \right]^{\frac{1}{t-s}}.$$

更多情况下用分子间相互作用势能 ε_p 来表示分子间的相互作用力 f , f 与 ε_p 之间关系为

$$\varepsilon_p = - \int_{\infty}^r f \cdot dr$$

相应于分子间相互作用力 f 的半经验公式(1.1.2),分子间的相互作用势能为

$$\varepsilon_p = \frac{\lambda'}{r^{s'}} - \frac{\mu'}{r^{t'}} \quad (1.1.3)$$

这里的 λ', s', t', μ' 与(1.1.2)式中的实验常数 λ, s, t, μ 之间有关系: $\lambda' = \frac{\lambda}{s-1}$,

$\mu' = \frac{\mu}{t-1}, s' = s-1, t' = t-1$. (1.1.3)式中第一项为分子间的斥力势能,第二

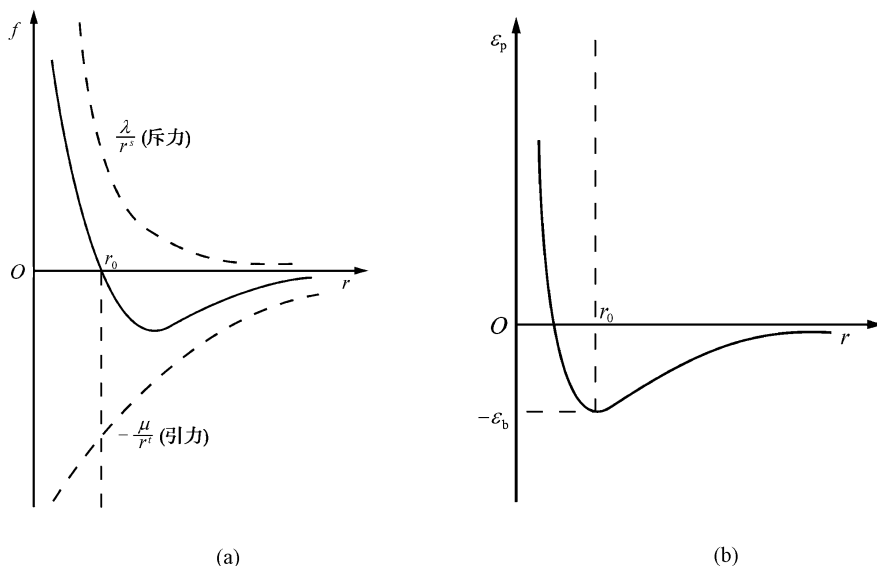


图 1.3

项为引力势能, 势能 ε_p 随 r 变化的势能曲线如图 1.3(b) 所示. 势能曲线在 $r = r_0$ 处有一势能极小值的势阱, 势阱深度为 ε_b , ε_b 代表着将处于平衡距离的两分子拆散所需的最小能量, 称之为结合能. 分子间的平衡距离 r_0 和分子结合能 ε_b 是人们通常最关心的两个重要参量.

如前所述, 通常条件下气体分子数密度 $n \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$, 分子间平均距离 $\bar{r} \approx \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 5 \times 10^{-9} \text{ m}$. 对于稀薄气体, 分子间平均距离还要大. 在这种情况下, 分子间的引力作用很小, 作为近似可以忽略. 但当分子非常靠近时, 分子间的强大斥力是不可忽略的. 由于这种斥力随 r 的变化很陡, 所以一旦分子间距离接近到斥力作用半径, 强大的斥力将使分子几乎不能进一步靠近而立即排斥开, 这就形成气体分子碰撞的微观图像. 气体分子能够靠近的最近距离 d 称为分子的有效直径. 处理这种气体系统时, 常把气体分子简化成直径为 d 的刚球以代替分子间的相互作用. 这种刚球分子模型的分子相互作用势能 ε_p 与 r 的关系为

$$\varepsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ 0, & r > d \end{cases} \quad (1.1.4)$$

ε_p 与 r 的关系曲线如图 1.4 所示.

当气体分子间的引力不能忽略, 同时又考虑到斥力随 r 变化很陡的情况, 为简化问题处理, 又常采用苏则朗(Sutherland)分子力模型. 这种模型的分子相互作用势能 ε_p 与 r 的关系为

$$\varepsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -\frac{\mu'}{r^l}, & r > d \end{cases} \quad (1.1.5)$$

苏则朗分子力模型的 ε_p 与 r 的关系曲线如图 1.5 所示.

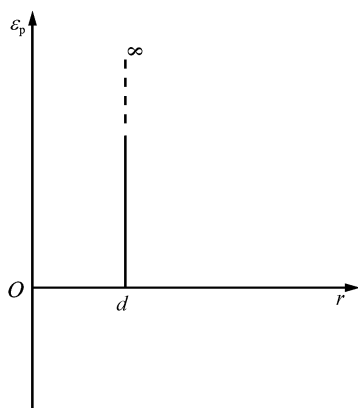


图 1.4

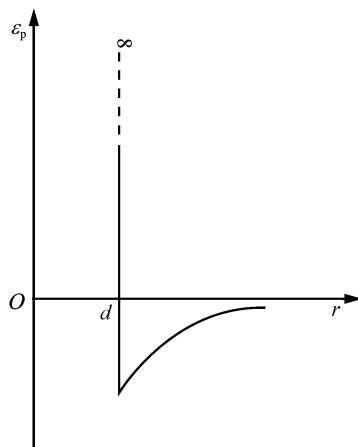


图 1.5

应该指出,宏观物体内分子的热运动与分子间的相互作用力是决定物体各种宏观性质的两个基本因素. 在气体情况下,分子热运动占据了主导因素,而在固、液体情况下,分子之间相互作用力的因素又显得更为突出了.

4. 热运动的混乱无序性

宏观物体内大量分子热运动的一个重要特征是混乱与无序. 我们先来讨论通常条件下的气体系统内大量分子热运动情况. 根据前面的讨论我们已经知道,在通常条件下的气体内, 1 cm^3 这样小的有限空间内,有多达 10^{19} 个气体分子在不停地热运动,而且由气体的压强 p 和气体的摩尔质量 μ 很容易估算出分子热运动的平均速率 \bar{v} , 单位时间内碰撞单位器壁面积的分子数 Γ 以及单个分子在单位时间内与其他分子的平均碰撞次数 Z .

图 1.6 是装在容器里的气体. 我们知道,作用于容器内壁单位面积上的压力称为气体的压强. 气体容器内壁受到的气体压力,是由于运动的气体分子对容器内壁碰撞引起的. 设热运动气体分子的平均速率为 \bar{v} , 单位体积的分子数为 n . 由于气体分子向四面八方热运动,粗略估算,对上、下、左、右、前、后六个方向来说,单位体积内平均约有 $\frac{1}{6} n$ 个分子沿某一 y 轴正向运动. y 轴正方向选为与器壁 A 处的器壁面垂直向外的方向,因而单位时间内平均约有 $\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v}$ 个分子同 A 处单位面积器壁发生碰撞. 假设气体分子同器壁的碰撞为弹性碰撞,气体分子的质量为 m ,则由分子同器壁碰撞前后的动量大小不变只是运动反向可知,分子同器壁的一次碰撞平均给器壁的向外动量为 $2 m \bar{v}$. 故气体压强 p 约为

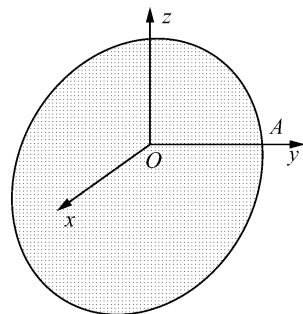


图 1.6

$$p \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot 2 m \bar{v} = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 \quad (1.1.6)$$

分子热运动的平均速率近似为

$$\bar{v} \approx \left(\frac{3p}{nm} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3v_0 p}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.7)$$

这里 $\rho = nm$ 为气体密度,且 $\rho = \frac{\mu}{v_0}$, μ 为气体的摩尔质量, v_0 为气体的摩尔体积. 按照阿伏伽德罗定律,在标准条件(即温度 0°C , 压强为 1 atm)下,任何气体的摩尔体积 v_0 都相等,且 $v_0 = 22.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. 单位时间内同单位器壁面积碰撞的平均分子数 Γ 称为碰壁数. 注意利用(1.1.7)式,碰壁数约为

$$\Gamma \approx \frac{1}{6} \bar{n} \bar{v} \approx \frac{1}{6} N_A \left[\frac{3p}{\mu v_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.8)$$

如果气体分子的有效直径 d 已知,我们也可以很容易求出气体中单位时间内一个分子同其他分子平均碰撞的次数 Z , Z 这个量称为平均碰撞频率. 气体中一个分子单位时间平均运动的路程,当然就是分子的平均速率 \bar{v} . 若气体的分子数密度

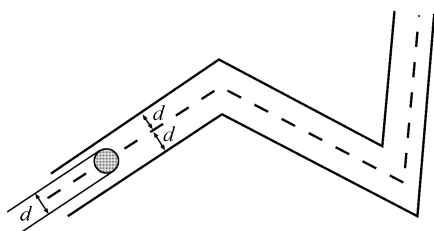


图 1.7

为 n , 分子有效直径为 d , 显然, 单位时间内一个分子平均能碰撞到的分子, 都在以 $\sigma = \pi d^2$ 为横截面、以 \bar{v} 为长度的曲折圆筒内 (见图 1.7). 故平均碰撞频率为

$$Z = \bar{n} \pi d^2 \bar{v} \quad (1.1.9)$$

此式是假定一个气体分子以平均速率运动, 而与它碰撞的其他气体分子都静止不动推得的, 故不太准确. 若考虑所有气体分子都在热运动, 碰撞频率 Z 的公式 (1.1.9) 应作修正, 统计物理证明 (参考陈仁烈编的《统计物理引论》38 页), 准确的碰撞频率 Z 的公式为

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{n} \bar{v} \quad (1.1.10)$$

用 \bar{v} 的近似公式 (1.1.7) 代入 (1.1.10) 式, 得碰撞频率 Z 的近似公式为

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{n} \bar{v} \approx \sqrt{2} \pi d^2 N_A \left[\frac{3p}{\mu v_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.11)$$

气体中单个分子连续两次同其他分子碰撞之间平均通过的距离 λ , 称为气体分子的平均自由程. 显然平均自由程为

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} \quad (1.1.12)$$

根据以上讨论得出了气体分子热运动的平均速率近似公式 (1.1.7)、碰壁数近似公式 (1.1.8)、平均碰撞频率近似公式 (1.1.11) 和平均自由程公式 (1.1.12). 以 1 atm 的 N_2 气为例, 根据上面的公式, 可以具体估算一下氮气内大量分子热运动的情况. 由前面的讨论已经知道, 通常条件下氮气中 1 cm^3 约有 2.5×10^{19} 个分子; 由 (1.1.7) 式并注意 $\mu = 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $v_0 = 22.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 可得氮分子的热运动平均速率约为 $\bar{v} \approx 5 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; 由 (1.1.8) 式可求得氮分子碰壁数 $\Gamma \approx 2.2 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 即每秒钟碰撞到 1 cm^2 器壁的氮分子数约有 2.2×10^{23} 个; 由 (1.1.11) 式并取氮分子的有效直径 $d \approx 4 \times 10^{-10} \text{ m}$, 可求得氮分子热运动的平均碰撞频率约为 $Z \approx 9.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 即标准条件

下氮气中一个氮分子每秒约和近 100 亿个其他氮分子进行碰撞;由(1.1.12)式并利用上面求出的 \bar{v} , Z 值,可求得通常条件下氮气分子的热运动平均自由程 $\lambda \approx 5.3 \times 10^{-6}$ cm,即热运动的氮分子平均每运动百万分之五厘米就和其他氮分子发生一次碰撞,或者说每隔 10^{-10} s 就要发生一次碰撞. 通过以上氮气中分子热运动的一些具体数据,我们可以想像到组成宏观气体系统的大量分子热运动情况是何等复杂. 在系统的有限空间内聚集着大量的热运动分子,它们以每秒几百米的平均速率不停地运动着,而且这些分子之间、分子与器壁之间不停地、极其频繁地发生碰撞,每个分子平均每秒钟要同其他分子碰撞近百亿次,每次碰撞都会使分子的运动方向、运动快慢发生改变. 这样,整个气体系统内大量分子热运动的微观状态可以说是瞬息万变,单个分子某时刻向什么方向运动、运动速率多大,事先是完全无法预测的. 就整个系统分子的运动情况看,有的分子运动得快,有的运动得慢,有的向这个方向运动,有的向那个方向运动,完全是混乱无序的. 即使气体系统由于初始条件或者由于某种扰动或涨落,使系统内大量分子热运动的情况出现某种有序的差异,譬如,气体内沿某一方向运动的分子明显多于沿其他方向运动的分子,气体内某一部分气体分子明显比其他部分分子热运动速度大,气体内某一区域的分子明显比其他区域的分子密集(分子数密度大)等等,当系统不受外界影响时,通过大量分子不断的热运动和分子间、分子与器壁间频繁的碰撞,这些差异也会逐渐消除. 若气体内沿某方向运动的分子明显比其他方向多时,频繁的分子碰撞将使沿这个方向运动的分子更多转向其他方向运动,使大量分子的热运动在运动方向上呈现出各向运动无差异的完全无序状态. 当气体内某一部分分子热运动速度明显比其他部分大时,通过各部分分子间的频繁碰撞,并在碰撞中进行能量交换,运动快的一部分分子平均变慢点,而运动慢的一部分分子平均变快点,最后气体内各部分分子热运动的平均运动快慢情况相同. 当气体内各区域分子密集程度(或者说分子数密度)不同时,分子的热运动与各区域分子间的频繁碰撞,将会使分子密集区域的分子数减少而稀疏区域分子数增多,最后使气体分子在气体空间的分布趋于完全无序的均匀分布状态. 总之,一个不受外界影响的宏观物体系统(称为孤立系统),其内部大量分子热运动的状态,总是趋向于最无序最混乱的状态,混乱与无序是大量分子热运动的基本特征.

对于固体与液体宏观物体系统,其内部大量分子也是在不停地热运动,只是由于固、液体分子间的平均距离远比气体小,因而固、液体内分子间的作用力要比气体分子间作用力强得多. 特别是固体,其分子间平均距离更小,分子间作用力也更强,正是由于固体内分子间相互作用很强,使得固体的分子热运动在形式上与气体不同. 固体内的分子在其周围其他分子很强的作用力作用下,一般不能像气体分子那样,自由地从系统所占据空间的一个地方热运动到另一个地方. 如果相互作用很强的固体分子在固体空间里整齐地一排排有序地规则排列起来,形成一个周

期性的空间点阵结构,则排列后的每个分子周围的其他分子都会以同样方式对称地排列着.这样,每个固体分子受到周围其他分子的作用力自然会相互抵消,这时分子在固体空间所在的位置称为分子的平衡位置.如果分子都静止地停留在它们的平衡位置上,这样的固体系统状态是固体分子聚集的最稳定状态,称之为晶体状态.事实上,自然界的固体都不是处于这种理想的晶体状态,即它们的分子不是都静止地停留在其平衡位置上,而是各在其平衡位置附近永不停息地往返振动运动着.随着固体物体温度的升高,分子的振动运动也跟着加剧,这种组成宏观物体的大量分子在其平衡位置附近永不停息的振动运动称为热振动.热振动是组成固体的分子热运动形式.液体分子之间的平均距离比气体小得多但又稍大于固体,所以液体分子间的相互作用力远大于气体而又稍弱于固体.在这种情况下,液体内的每个分子与其相邻的若干分子也有规则排列的平衡位置并组成小范围空间的有序结构,不过这些小范围有序结构的方向又是混乱无序的,形成所谓短程有序结构,并且这种短程有序结构还不断随着时间在变化.液体内分子的热运动形式是一方面分子在其平衡位置附近热振动,另一方面分子的平衡位置又不时地在液体内部移动.总之,组成固体或液体的大量分子也是在不停地热运动,不过由于在固体内部分子之间的相互作用力很强,其分子热运动形式是热振动,而液体内部分子之间的作用力比固体弱,所以液体分子除主要是热振动外还不时地在液体内部作移动运动.由于固、液体中分子数密度很大,分子间很强的相互作用使得分子之间的运动相互影响,导致其大量分子的热振动情况也是混乱与无序的,即各个分子热振动的振幅有大有小、振动的周期有长有短、振动的方向也互不相同,并且不同时刻各个分子振动情况也不相同.总之,混乱与无序也是大量分子热振动的基本特征.

归纳以上讨论可得出这样结论:不论是气体、液体还是固体,其内部的大量分子总是在不停地进行着热运动,其热运动的形式可能有所不同,但混乱与无序是大量分子热运动的共同特征.

5. 统计规律性与热现象微观理论

根据前面的讨论我们已经知道,各种宏观物体都是由不停热运动着的大量分子组成的,并且也已指明,这里所说的“分子”是组成宏观物体的分子、原子或离子的统称.实际上,不管是分子、原子或离子,都是由电子和原子核组成的小系统,在这分子小系统内,电子、原子核的结合很牢固,在分子热运动碰撞中其内部结构一般不发生变化,所以在研究宏观物体内部分子热运动中,可以把组成宏观物体的分子看作为粒子或刚性小球.如前所述,宏观物体包含的被视为粒子的分子数目是很大的,如果把这些被视为粒子的分子看作遵守经典力学规律的经典粒子,则宏观物体就是不停运动着的大量经典粒子组成的复杂系统.当然,组成宏观物体的分子确切说是遵守量子力学运动规律的微观粒子,但建立在量子理论基础上的热学

理论(量子统计)远超出了本课程的范围,我们将不作为重点讨论.若宏观物体的分子数为 N ,按经典力学的观点,宏观物体系统的微观运动状态,应由这 N 个分子的位置和速度坐标 $\{x_i, y_i, z_i; v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}; i = 1, 2, \dots, N\}$ 共 $6N$ 个微观状态参量来描述.下面以通常条件下的气体为例,来讨论宏观物体大量分子热运动遵循的规律.

假设我们讨论的通常条件下的气体体积大小约为 1 cm^3 ,则这气体系统内就有多达 10^{19} 个分子在不停地热运动.即使是忽略气体分子之间的相互作用力,由于这么多分子不停地运动和分子间、分子与器壁间极其频繁地碰撞,单个分子的位置与速度在不停地发生着变化,整个气体系统的微观状态更是瞬息万变.对于这种大量分子热运动系统来说,某个时刻系统处于什么微观状态或某个分子的位置和速度取什么值,完全是事先无法确定的,或者说完全是偶然的或随机的.这和力学中少数几个质点组成的质点系的机械运动情况完全不同.在少数几个质点组成的质点系的机械运动中,只要给出这几个质点的初始条件和它们之间的相互作用力,通过解为数不多的动力学方程,原则上可以确定任何时刻这个力学系统的运动状态和每个质点的位置和速度,这里没有任何偶然性或随机性的问题,是完全肯定性事件.然而对于聚集在有限区域内数目多达 10^{19} 个频繁碰撞的热运动分子系统来说,宏观上能控制的几个限制(或约束)系统的条件,完全不足以确定出多达 $6N$ ($N \approx 10^{19}$)个初始条件,要列出数量级多达 10^{19} 个动力学方程更是不现实的.也就是说,我们对大量热运动分子组成的宏观系统所掌握的有限几个宏观限制(或约束)条件,如系统的体积、系统内总的分子数、系统的温度、系统的总能量等,远不足以把什么时刻系统处于哪个微观状态,或某个气体分子什么时刻具有什么确定的位置、速度,完全确定下来.实际上,满足有限几个宏观限制(或约束)条件的系统微观状态还是非常多的,系统到底处于满足有限几个宏观限制条件的哪个微观状态,完全是偶然的(或随机的),是事先完全无法确定的.

我们经常接触到两类现象,一类是根据所能提供的现象发生条件,现象发生后出现的结果是确定的、唯一的,这类现象称为确定性现象,在力学和电磁学中我们遇到的现象就属于这一类现象.譬如,给定质点的质量、所受的力以及质点的初始条件(即初始时刻质点的位置与速度),就可以完全断定质点以后任何时刻出现的位置和速度;给定电路中电阻的阻值与电阻两端的电压,就完全可以确定这电阻中将通过多大的电流等.另一类现象是根据所能提供的现象发生条件,现象发生后可能出现的结果不是唯一的,有好几个可能结果,现象到底出现可能结果中的哪一个,是事先不能肯定的,具体出现哪种结果完全是偶然的或随机的,这类现象称为随机现象.随机现象是相当普遍的一类现象,例如,明天是晴天还是阴天;含有一定不合格率的大批相同元件中随意取出一个,是合格还是不合格;某一段时间内电话总机占用的电话线条数;一次实验测量测得结果的随机误差值的大小等.由大

量热运动分子组成的宏观物体系统,在一定宏观条件下系统处于什么微观状态问题,或忽略除碰撞瞬间外分子间的相互作用力的气体(这种气体称为理想气体)系统中,在系统体积和温度一定的条件下,单个分子速度出现于某速度范围问题,都是随机现象问题。

随机现象发生后出现多种可能结果,可能出现的每一种结果称为一个随机事件,譬如,掷骰子一次出现几点是随机现象,它可能出现 1 点、2 点、直至 6 点,就共有六个随机事件。对任何随机现象的试验观测,至少会有两个以上的随机事件可能发生,在一次试验观测中,其中某个随机事件是否发生,事先完全无法确定。如果对随机现象进行 N 次重复试验观测,其中第 i 个随机事件出现 N_i 次,则量 $f_i = \frac{N_i}{N}$ 表示第 i 个随机事件在观测中出现的可能性大小。当重复试验次数 N 较小时,看不出 f_i 有什么规律性, f_i 随 N 变化忽大忽小,偶然性因素在这里起着支配性作用。随着 N 不断增大,就会发现,反映各随机事件出现的可能性大小的量 f_i 逐渐趋向某一固定值 f_i ,当重复试验观测次数 $N \rightarrow \infty$, f_i 将有确定值 f_i ,即

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = f_i \quad (1.1.13)$$

f_i 称为随机现象的第 i 个随机事件出现的概率。概率 f_i 值越大,就表明在观测中 i 事件出现的可能性越大。 f_i 是事件 i 发生的可能性大小的定量量度。随机现象的各个随机事件具有确定的概率值,正是随机现象规律性的显示。由于对随机现象观测总次数 $N > 0$,事件 i 出现的次数 $N_i \geq 0$,且 $N = \sum_i N_i \geq N_i$,所以随机事件的概率 f_i 的取值在 $0 \sim 1$ 之间,且由 $N = \sum_i N_i$ 得

$$\sum_i f_i = \sum_i \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i \frac{N_i}{N} = 1 \quad (1.1.14)$$

此式为随机现象概率应满足的归一化条件。若某一物理量 p 的值与随机现象的各随机事件一一对应,第 i 个事件对应的 p 值为 p_i ,则对随机现象大量的重复观测中,平均一次测得的 p 量值应为

$$\bar{p} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i N_i p_i = \sum_i p_i f_i \quad (1.1.15)$$

\bar{p} 称为量 p 的统计平均值。以掷骰子为例,虽然掷一次骰子出现几点是偶然的(随机的),不能肯定,但大量重复地掷会发现,出现 $1 \sim 6$ 点六个随机事件中任一个事件的概率 f_i 是相同的, $f_i = \frac{1}{6}$ ($i = 1, 2, \dots, 6$),平均一次掷出的点数 $\bar{i} = \sum_{i=1}^6 i f_i =$

$\sum_{i=1}^6 i \frac{1}{6} = 3.5$. 总之,虽然随机现象的各个随机事件在为数不多的重复试验观测中出现的情况是混乱无规的,但每个随机事件出现的概率却是完全确定的,取值与随机事件一一对应的任何量的统计平均值也是完全确定的. 随机现象所遵守的这种规律性,称之为统计规律性. 由于宏观物体内进行热运动的大量分子系统的各微观状态的出现、理想气体中单个分子的速度与位置以及分子碰撞的自由程等热运动问题都是随机现象问题,所以热运动服从统计规律性.

从宏观物体是由大量热运动分子所组成的微观角度出发,通过大量分子热运动所遵循的统计规律性,计算描述热现象的各种宏观量所对应的微观量的统计平均,从而达到对各种热现象的解释与研究,这种从微观角度对热现象进行研究的理论,称为统计力学或热现象的微观理论. 热现象宏观理论的热力学与微观理论的统计力学所研究的内容是相同的,都是研究宏观物体各种热现象之间关系及其规律的,只是它们考虑问题的角度和处理问题的方法有所不同,两种理论各有所长与不足,但正好可以各取其长、互为补充,从而构成热现象的完整理论. 本书将在第4章和第5章讲述热现象微观理论(统计力学)基本知识,在最后的第6章简述固、液体性质与相变基本知识. 从1.2节开始我们就转入热学宏观理论(热力学)基本知识的讨论.

1.2 热力学系统、状态与过程

1.2.1 热力学系统

热学研究的对象是由大量分子组成的宏观物体,包括固体、液体和气体. 从热现象研究的宏观理论(热力学)角度看,如果不涉及所研究宏观物体的具体结构,我们可以把所研究的宏观物体看作一个有明确边界的连续介质系统,而暂不去细究所研究物体的内部微结构. 这有明确边界的被研究的宏观物体称为热力学系统,简称系统. 系统边界以外所有对系统发生作用的物体称为外界或环境. 如果一个热力学系统同外界之间有能量与物质的交换,譬如一壶未盖盖正在加热的水,它不仅与外界有能量交换,而且有物质交换,这样的系统称为开放系统. 与外界只有能量交换而无物质交换的系统称为封闭系统. 同外界即无能量交换又无物质交换的系统称为孤立系统.

1.2.2 系统状态与状态参量

这里所说的系统状态,是指由所研究的宏观物体的宏观性质所确定的系统宏观状态,不同于上一节中所讲的由宏观物体内部大量分子的速度和位置所确定的系统微观状态.

经验告诉我们,一个不与外界进行能量和物质交换的孤立系统,不管它开始的状态如何,经过一段时间后,系统的各种宏观性质将不再随时间变化,并且有确定的值.这种宏观性质不随时间变化并具有确定值的系统状态,称为**热力学平衡状态**,简称**平衡态**.系统处于平衡态不要求系统不受外力作用,但要求系统内部以及系统与外界之间处处力平衡,否则系统内将出现物质宏观流动,系统无法处于宏观性质不变的平衡态.因此,系统处于平衡态的一个必要条件是**力学平衡条件**.系统各部分如果冷热程度不同,则必有热量从热区流向冷区,且使系统内各处冷热状态随时间而变化,最后直到系统内各部分冷热状态完全均匀一致后,系统才能达到平衡态.因此,系统处于平衡态的另一必要条件是系统要满足**热平衡条件**.将盛有水的容器密封起来,经过一段时间后,水的蒸发现象将会停止,水与水蒸气的宏观性质都将不再随时间变化,这个由水和水蒸气组成的系统达到了平衡态.系统中水与水蒸气是两个物理性质不同的部分,我们把物理性质均匀的部分称为**相**,这个系统是一个两相系统.一个多相(复相)系统要达到平衡态,除须满足**力学平衡、热平衡之外,还必须满足相平衡**,即系统内各相物质都达到稳定不变.如果系统包含的物质能发生化学反应,系统要达到平衡态,其化学反应必同时能进行逆反应,并且反应与逆反应达到平衡,即系统的平衡态还要求满足**化学平衡条件**.总之,当系统处于平衡态时,它必须同时满足力学平衡、热平衡、相平衡与化学平衡四个条件,只要有一个条件不能满足,系统便处于非平衡态.

应当指出,当系统处于平衡态时,虽然它的宏观性质不随时间变化,但从微观方面看,组成系统的大量分子仍在不停地热运动,只是大量分子热运动的平均效果不随时间变化.因此,这里说的平衡态是一种动态平衡,并常称为**热动平衡**.

实际生活中,完全不受外界影响的孤立系统是不存在的,实际系统或多或少总要同外界有能量或物质的交换,因此,实际系统总是处于非平衡态.平衡态只是系统受外界影响很小,其宏观性质随时间变化极为缓慢情况下的一种理想概念,但在很多实际问题的处理中,借用平衡态概念可以使问题大为简化,更重要的是对平衡态热学理论的研究为非平衡态热学理论的研究提供了基础.因此,我们在热学课程中主要是讨论平衡态热学理论.

上面的讨论已指出,系统的平衡态是系统各种宏观性质不随时间变化并且描述这些性质的宏观物理量都有确定值的状态,这样,系统的平衡态就可以用系统的宏观物理量来描述.由于系统的宏观物理量间有一定关系,并不需要用系统的所有物理量来描述其平衡状态,只需选择其中几个相互独立的物理量就可以了,用来描述系统平衡态的几个相互独立的物理量称之为**状态参量**.至于选多少个状态参量才能把系统的平衡态完全确定下来,这要根据系统的复杂程度而定.

我们研究一个贮在汽缸中的一定质量的化学纯气体系统.如果在等压下对气体加热,气体的体积会膨胀;若使气体的体积不变,加热时气体的压强会增大.由

此可见, 气体系统的体积和压强是相互独立的两个物理量. 实验表明, 一定质量的化学纯气体系统, 当它的压强 p 和体积 V 一旦确定后, 系统的其他宏观物理量也就都确定了, 系统的状态也就完全确定了. 因此, 一定质量的化学纯气体系统, 可以用压强和体积两个状态参量来描述系统的状态. 体积是反映系统的几何性质, 称为几何参量; 而压强是反映系统力学性质的量, 称为力学参量. 同样, 对于一定质量和化学纯的液体和各向同性的固体系统, 也可以用压强 p 和体积 V 两个状态参量来描述它们的状态. 这样, 用两个状态参量即可以描述其状态的系统, 称为简单系统, 用 p, V 两个状态参量描述其状态的简单系统, 又常称为 p - V 系统.

对于较复杂的系统, 只用几何参量 V 和力学参量 p 是不能把系统的状态完全确定下来的. 譬如, 我们研究一个一定质量的混合气体系统, p, V 一定, 若系统中各种化学组分的含量不同, 则系统的某些性质还是不同, 系统的状态不能完全确定. 因此, 对于这样的系统, 要完全确定其状态, 仅有几何参量和力学参量还不够, 还需要给出系统的每种化学组分的质量或摩尔数作为状态参量, 这称为化学参量. 若讨论电磁场中的系统, 除上述三类参量外, 还需增加电磁参量, 才能对系统的平衡状态作出完全的描述. 电磁参量如电、磁场强度、电极化强度、磁化强度等. 总之, 描述一般系统的状态, 需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量四类参量来描述. 本书一般只讨论用几何参量和力学参量两类参量描述其状态的简单系统. 对于由两个参量描述的系统状态, 可以用由两参量作为坐标轴的平面热力学坐标来描述.

由状态参量描述的系统状态确定后, 描述系统各种宏观性质的宏观物理量量值也就跟着确定了. 由此可知, 系统其他宏观物理量都是系统状态参量的函数, 称为态函数. 态函数的函数值与系统状态一一对应, 与达到该状态所经历的过程无关. 以 p - V 简单系统为例, 状态参量取压强 p 和体积 V , 表述系统其他宏观性质的物理量 S 是态函数, 量 S 是描述系统状态的参量 p, V 的函数, 即

$$S = S(p, V) \quad (1.2.1)$$

当状态 (p, V) 发生微小变化变到状态 $(p + dp, V + dV)$, 则态函数 S 跟着有一微小变化量 dS , dS 应与所经历的微小过程无关, 是由于状态的微小改变因而状态参量 p, V 的微小改变 (dp, dV) 而引起的变化量, 即 dS 是状态参量 p, V 的全微分, 即

$$dS = \left[\frac{\partial S}{\partial p} \right]_V dp + \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_p dV \quad (1.2.2)$$

系统从状态 (p_i, V_i) 变到状态 (p_f, V_f) , 态函数 S 的改变量为

$$\Delta S = \int_i^f dS = S(p_f, V_f) - S(p_i, V_i) \quad (1.2.3)$$

此积分与由状态 (p_i, V_i) 变到状态 (p_f, v_f) 与所经历过程即积分路径无关,完全由初态 (p_i, V_i) 和末态 (p_f, V_f) 两个状态所决定.若系统从某一状态出发,经一系列变化后又回到了原状态,则由(1.2.3)式可知, S 的改变量为零,即

$$\oint dS = 0 \quad (1.2.4)$$

这是态函数的一个基本性质.

1.2.3 准静态过程

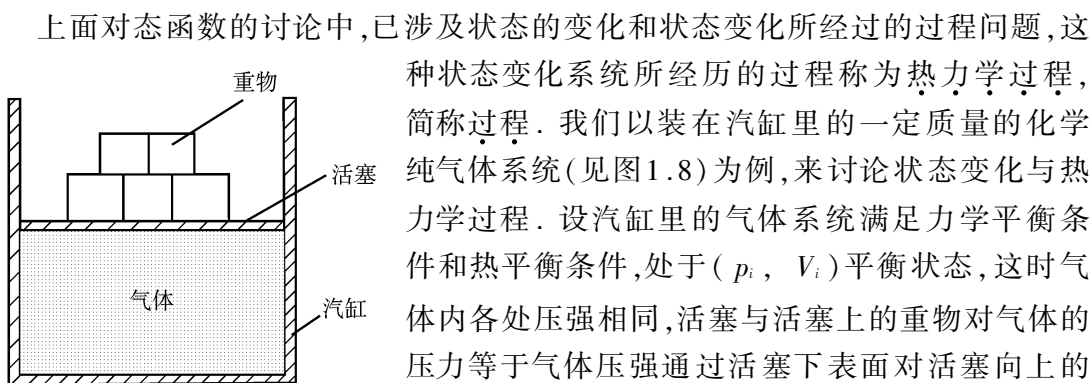


图 1.8

上面对态函数的讨论中,已涉及状态的变化和状态变化所经过的过程问题,这种状态变化系统所经历的过程称为热力学过程,简称过程.我们以装在汽缸里的一定质量的化学纯气体系统(见图1.8)为例,来讨论状态变化与热力学过程.设汽缸里的气体系统满足力学平衡条件和热平衡条件,处于 (p_i, V_i) 平衡状态,这时气体各处压强相同,活塞与活塞上的重物对气体的压力等于气体压强通过活塞下表面面对活塞向上的压力,气体内处处密度均匀,冷热程度相同.如果外界条件保持不变,气体将一直保持这种平衡态不变.

现在若去掉活塞上面的一块重物,使外界条件发生一定变化,结果会导致力学平衡条件遭到破坏,活塞将上升,靠近活塞下表面处的气体压强减小,气体内各处的压强不再相等,各处密度也不相等,且各处压强和密度开始随时间变化,气体体积也在膨胀,气体从平衡态变成了宏观性质随时间变化的非平衡态.如果改变后的外界条件不再变化,经过一段时间后,气体膨胀将会停止,气体内各处的压强、密度会再度达到均匀相等,力学平衡条件在新的外界条件下得到满足,系统达到另一个 (p_f, V_f) 平衡态.以上讨论说明,当外界条件发生改变后,系统的平衡态发生变化,并通过一系列非平衡态组成的热力学过程,经过一段时间后,达到另一平衡态.这里指出了外界条件作一定改变后如果保持稳定不再变化,系统出现的非平衡态经过一段时间会再恢复到平衡态,从非平衡态发生到再达到平衡态所经历的这段时间称为弛豫时间.弛豫时间的长短,与外界条件改变的大小和何种性质的条件改变有关,当然也与系统本身的性质和线度大小有关.一般说,外界条件改变得越小,经历的弛豫时间越短.同时讨论也指出了,系统从一个平衡态变到另一个平衡态,中间要经过一个由一系列连续变化的非平衡态组成的热力学过程.这就是说热力学过程是由连续变化的非平衡态组成的.但是,如果过程进行得非常缓慢,仍以上面讨论的汽缸里的气体为例,活塞上放的不是几块重物,而是一堆沙子,每次

拿掉一颗沙粒改变外界条件,使得过程进行的极为缓慢,过程中经历的每个状态与平衡态偏离都非常小,这样的过程经过的状态近似地可以看作是平衡态,这种由一系列近似视为平衡态组成的热力学过程,称为**准静态过程**. 准静态过程是一种理想过程,是过程进行得无限缓慢,使得实验观察过程中每个状态所需要的时间远大于弛豫时间的过程. 由于准静态过程经历的每个过程都近似被视为平衡态,因此,过程可以用状态参量来描述. 一个准静态过程可以在热力学坐标图上用一条过程曲线来表示,图 1.9 给出几个 p - V 系统准静态过程曲线图. 实际的非平衡态过程是无法在状态图上表明的.

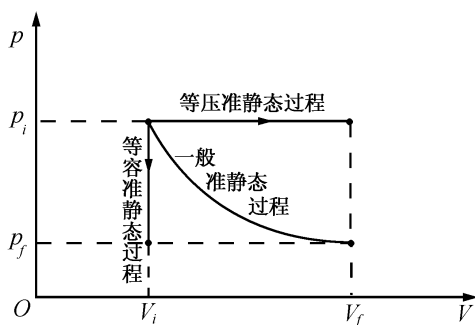


图 1.9

1.3 热力学第零定律与温度

“温度”这个物理量是热学中特有的一个物理量,它源于物体的冷热程度. 但人的冷热感觉范围有限,且靠感觉判断物体的冷热程度既不精确也不完全可靠. 因此,表征物体冷热程度的温度物理量,不能建筑在人们对物体冷热的主观感觉上,而应该建立在热学实验事实上. 确切地说,温度这个物理量从概念引入到定量测量都是建立在下面将讨论的热力学第零定律基础上的.

1.3.1 热力学第零定律

设有两个系统 A 和 B ,原来各自处在一定的平衡态,并且我们从手感知 A 比 B 热. 如果将它们相互接触,实验证明,接触后两个系统的状态都将发生变化,但经过一段时间后,将发现 A 和 B 的冷热程度变得一样,两个系统的状态也不再随时间变化,这表明两个系统最后达到一个共同的平衡状态,并称之为两个系统彼此达到**热平衡**.

两个系统达到热平衡所需要的时间,不仅取决于系统的性质,而且取决于系统之间间壁的性质. 若两系统之间用木板、石棉、毛毡等材料作间壁隔开,则达到热平衡需要的时间较长,并且间壁越厚,热平衡需要的时间越长. 现代实验室已能设计和制造出使热平衡需要时间很长的间壁材料,这种材料称为**绝热材料**. 在理想情况下,若两个系统不管接触多长时间,都不能达到热平衡,这种系统间的理想间壁称为**绝热壁**. 若两个系统用绝热壁隔开,系统间如果没有物质交换和通过相互作用力做功,则两个系统的状态将各自独立变化,彼此毫无影响. 与绝热壁相反的

另一极端情况是透热壁。导热性能良好的金属薄片是常用的透热壁。两个系统通过透热壁相互接触时,一个系统状态的变化将会很快地影响另一系统的状态,两系统的状态参量不是完全独立的,彼此间有一定关联。两系统通过透热壁的相互接触称为热接触。如果将原来分开的系统进行热接触后,两个系统的状态参量并不发生变化,表明这两个系统原本就已热平衡。

如果把 A, B 系统用绝热壁隔开,但各自通过透热壁与第三个系统 C 热接触,整个装置用绝热壁包围起来(见图 1.10(a)),于是 A, B 两系统都将与第三系统 C 达到热平衡。然后将隔开 A, B 的绝热壁换成透热壁,而与系统 C 之间换成绝热壁隔开(见图 1.10(b))。实验结果表明 A 和 B 也处于热平衡。此实验的结论可以简述如下:与第三个系统处于热平衡的两个系统,彼此也一定处于热平衡。这个实验规律称为热力学第零定律。之所以叫“第零定律”是因为它的命名在热力学第一、第二定律之后,而按热力学逻辑叙述而言,它又应在第一、第二定律之前。热力学第零定律是实验经验的总结,不是逻辑推理的结果,它不能被认为是理所当然或显而易见的,这如同甲、乙都认识丙,而甲、乙不一定相互认识一样。

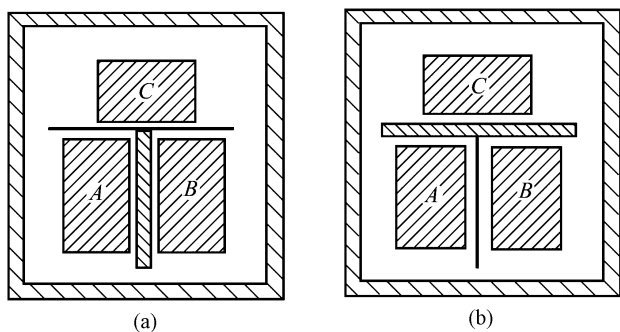


图 1.10

1.3.2 温度

热力学第零定律指出,如果 A, B 两个系统都与 C 系统热平衡,则 A, B 系统也彼此热平衡。从这个定律可以推证,互为热平衡的系统具有一个数值相等的态函数,这个态函数就定义为温度。下面我们就从热力学第零定律证明这个温度态函数的存在。

为了使讨论简单,设 A, B, C 三个系统都是简单系统,系统的平衡态只需两个状态参量 x 和 y 来描述。当系统 A, C 处于热平衡,则它们的状态参量 x_A, y_A, x_C, y_C 不是完全独立的,它们之间一定有一函数关系相关联,即有

$$f_{AC}(x_A, y_A; x_C, y_C) = 0 \quad (1.3.1)$$

式中脚标表示参量所属的系统。系统 B, C 也热平衡,同样有函数关系

$$f_{BC}(x_B, y_B; x_C, y_C) = 0 \quad (1.3.2)$$

根据热力学第零定律,系统 A, B 也必定热平衡,因而也有同样函数关系

$$f_{AB}(x_A, y_A; x_B, y_B) = 0 \quad (1.3.3)$$

由(1.3.1)式和(1.3.2)式解出 y_C , 分别为

$$y_C = g_{AC}(x_A, y_A, x_C)$$

$$y_C = g_{BC}(x_B, y_B, x_C)$$

则得

$$g_{AC}(x_A, y_A, x_C) = g_{BC}(x_B, y_B, x_C) \quad (1.3.4)$$

显然,要使(1.3.3)式与(1.3.4)式同时成立,必须要求(1.3.4)式中的参量 x_C 可以被消去,即(1.3.4)式可以简化为

$$\psi_A(x_A, y_A) = \psi_B(x_B, y_B) \quad (1.3.5)$$

因系统 A, B, C 互为热平衡,运用同样的论证,可得

$$\psi_A(x_A, y_A) = \psi_B(x_B, y_B) = \psi_C(x_C, y_C) \quad (1.3.6)$$

这是热力学第零定律得到的结果. 它说明,互为热平衡的系统具有一个数值相等的态函数,这个态函数就是温度. 若用符号 T 表示温度,则三个系统的温度分别表示为

$$T_A = \psi_A(x_A, y_A), \quad T_B = \psi_B(x_B, y_B), \quad T_C = \psi_C(x_C, y_C)$$

热力学第零定律的实质,是指出温度这个态函数的存在,这个态函数所表述的物理量温度是反映系统热平衡宏观性质的量. 两个系统达到热平衡,则它们的温度测量值就相等,反之,两系统温度值相等,它们彼此必定处于热平衡. 温度相等是热平衡的充分必要条件.

几个相互热接触的系统,总是自发地趋向于温度相同,最后达到彼此热平衡. 几个系统相互热接触达到热平衡后,若把它们分开,实验发现并不改变每个系统的热平衡状态. 这表明,热接触仅仅为热平衡建立创造了条件,每个系统热平衡时的温度完全取决于系统内部热运动的状态,即温度是反映系统内部热运动状态特征的一个宏观量. 在4.1节将从微观角度再来讨论“温度”这个物理量,会看出温度实际上是表示系统内部分子热运动剧烈程度的物理量.

温度、压强这一类物理量有一共同特征,不具有可加性,即由两个分系统组成的合系统的温度或压强,不等于两个分系统的温度或压强之和. 这类物理量与系

统的质量无关,称为强度量。另一类如体积、内能等物理量具有可加性,即分系统这种量之和等于合系统的这种量。这类量与系统的质量成比例,称为广延量。

1.3.3 温标

热力学第零定律指出了热力学系统存在一个温度态函数,譬如一个 p - V 系统,则其温度 T 为其状态参量 p , V 的函数,即

$$T = T(p, V) \quad (1.3.7)$$

并且这个定律也给出了比较两个系统温度是否相等的方法,即让两系统热接触后看它们的宏观性质是否变化(是否热平衡),或者用第三个系统分别与它们热接触进行比较。不过就以上所讨论的对温度的认识还只是定性的,要定量地给出温度的量值,还必须制定一套给出温度量值的方法。一套具体给出温度量值的方法称为一种温标。下面讨论几种常用的温标。

1. 经验温标

制定一种温标,先要选择一种物质(称为测温物质)系统,然后选择该系统随温度变化明显的状态参量(称为测温参量或测温属性)来标志温度,而让其余状态参量保持恒定,这样,测温物质系统的温度只是测温参量的函数。当测温物质系统与测温参量选定后,由于温度的量值尚未被确定,所以温度与测温参量之间的函数关系只能人为规定出来。这种人为规定的温度与测温参量的函数关系,称为定标方程。根据定标方程和测出的测温参量值,即可得到温度的量值。由于定标方程是人为规定的,当然最简单的定标方程函数可取线性函数。若测温参量为 x ,则温度 T 即可表示为

$$T(x) = \alpha x \quad (1.3.8)$$

这里 α 是个特定常数。为了确定特定常数 α ,需要选择某一个易于复现的特定状态作为温度的固定点,并规定出固定点的温度数值。1954 年以后,国际上规定水的三相点为基本固定点,并规定这个状态的温度为 273.16K。水的三相点是指纯水、纯冰和水蒸气三相共存的平衡态。将测温物质系统(实际上就是温度计)与水的三相点处于热平衡时,测出测温参量的值为 x_3 ,由(1.3.8)式可得特定常数 α 为

$$\alpha = \frac{273.16}{x_3}$$

代入(1.3.8)式,得定标方程

$$T(x) = 273.16 \frac{x}{x_3} \quad (1.3.9)$$

通过测量测温物质系统的测温参量 x 值,即可由(1.3.9)式得出测温物质系统的温度 $T(x)$ 值. 这样,就完成了—种温标的制定. 这种利用特定测温物质的特定测温参量(属性)建立的温标称为经验温标. 固定压强下的某种液体或某种气体的体积,固定体积下某种气体的压强,某种金属丝的电阻等等都随温度而明显变化,都可以被用来作为测温物质和测温参量制定出各种经验温标(温度计). 显然,选择不同的测温物质或不同的测温参量而制定的经验温标所确定的温度值(除固定点外)不完全—致. 为此,人们力图找到—种与测温物质无关的科学的温标. 在这方面,理想气体温标向前迈进了一步. 这里顺便指出,选定了测温参量和规定了定标方程的具体测温物质系统,就是—种温度计. 例如,用—定量的水银作测温物质,用其水银柱长度作为测温参量来确定温度,温度与水银柱长度间设有线性关系,这就是水银温度计.

2. 理想气体温标

由于—定质量的气体其体积保持不变时,气体压强 p 随温度 T 的升高而增大;压强不变时,体积 V 随温度 T 的升高而增大. 据此可分别制成定容气体温度计和定压气体温度计. 按(1.3.9)式定容气体温度计的定标方程为

$$T(p) = 273.16 \frac{p}{p_3} \quad (1.3.10)$$

p_3 为气体在水的三相点温度时的压强. 这种温度计结构很简单,只要将装在小玻璃泡内的一—定质量气体(测温物质)同—可调整水银面高度的水银 U 形压强计相连即可. 测温时将装气的小玻璃泡与待测温度系统热接触,待热平衡后调整压强计水银面高度以保持气体体积不变,测出气体压强 p ,代入(1.3.10)式即得待测的温度 T . 同样,对于定压气体温度计的定标方程为

$$T(V) = 273.16 \frac{V}{V_3} \quad (1.3.11)$$

其中 V_3 为气体温度计测温泡内的气体在水的三相点温度时的体积.

图 1.11 是用五种不同气体制成的定容温度计测量水的沸点温度所得的结果. 从这实验测量结果看,各种不同的气体作为测温物质,所测得的温度只有微小差别,并且随着气体压强的降低,这种差别将进一步减小,当气体压强趋于零时,这种差别将消失. 实验还发现,用不同性质的气体作测温物质,定压气体温度计测得的温度的差别也很小,并且当气体压强趋于零时,不管什么气体作测温物质,也不管是定容气体温度计还是定压气体温度计,所测得的温度值差别完全消失,即

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(p) = \lim_{p \rightarrow 0} T(V)$$

这种压强趋于零(而温度远高于其液化温度)的气体称为理想气体. 这种以理想气体为测温物质的温标为理想气体温标. 理想气体温标测得的温度与测温气体物质的种类无关, 它只依赖于各种气体所共有的共性. 实际上, 现在人们都取理想气体温标作为标准, 一切其他温度计都用它进行校准.

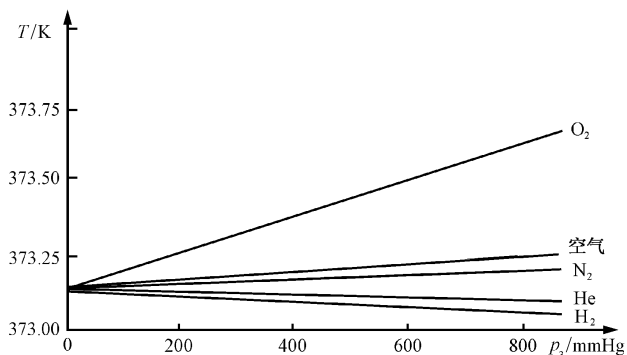


图 1.11

3. 热力学温标

理想气体温标虽然与使用的气体种类无关, 但它毕竟还依赖气体的共性. 能否找到一种完全不依赖于任何具体测温物质特性的温标呢? 在第 3 章中我们将介绍开尔文勋爵(Lord Kelvin, 原名 William Thomson)在热力学第二定律基础上引入的温标, 这种温标与任何具体的测温物质的特性无关. 这种温标称为热力学温标. 热力学温标是国际上规定的基本温标, 也是热力学理论和近代科学上通用的标准温标, 不过这种温标是无法实现的理论温标. 然而理论上可以证明, 在理想气体可以使用的范围内, 理想气体温标与热力学温标是完全一致的, 所以实际上, 热力学温标是通过理想气体温标来实现的.

4. 国际温标

热力学温标虽然可以用标准气体温度计来实现, 但是建立标准气体温度计技术上非常困难, 且测量温度时操作麻烦, 修正繁多. 为了统一各国的温度计量, 1927 年开始建立国际温标. 国际温标是一种协议性温标, 这种温标要求使用方便, 容易实现, 尽可能与热力学温标一致. 几经修改, 现在国际采用的是 1990 年国际温标 (ITS-90). ITS-90 温标规定热力学温度(用符号 T 表示)为其基本温标, 温度单位为开尔文(符号为 K), 1K 定义为水的三相点温度的 $1/273.16$. 国际温标温度(即热力学温标或理想气体温标温度) T 与 1742 年瑞典人摄尔修斯(A·Celsius)建立的摄氏温标温度(用符号 t 表示)之间有关系:

$$T = t + 273.15\text{K}$$

摄氏温度的单位为摄氏度(符号为 $^{\circ}\text{C}$),它的大小与开尔文相等.

ITS-90 温标的下限温度为 0.65K. 由 0.65K 到 5.0K 之间,采用 ^3He 和 ^4He 的蒸气压与温度的关系式来定义. 由 3.0K 到氦的三相点(24.5561K)之间,用氦气体温度计来定义,它用三个固定点,并利用规定的内插方法来分度. 由氢的三相点(13.8033K)到银的凝固点(961.78 $^{\circ}\text{C}$)之间,用铂电阻温度计来定义,它用一组规定的固定点和规定的内插法来分度. 银的凝固点(961.78 $^{\circ}\text{C}$)以上,采用普朗克辐射定律并借用一个固定点来定义.

1.4 状态方程

我们知道,处于平衡态的热力学系统具有确定的温度,而且温度是态函数,即它是状态参量的函数. 讨论由状态参量 x, y 描述其平衡态的简单系统,则其温度为

$$T = T(x, y) \quad (1.4.1)$$

或把态函数温度与状态参量 x, y 间的函数关系写成隐函数形式

$$f(T, x, y) = 0 \quad (1.4.2)$$

这关系式称为系统的状态方程. 不同的系统其状态方程不同,它不能从热学的宏观理论推出来,而由具体系统的实验关系来确定. 根据系统的微观结构,原则上可以由热学微观理论推导出它的状态方程. 在应用热学宏观理论讨论系统的各种热学性质时,系统的状态方程是常常要用到的重要关系. 下面讨论几种简单系统的状态方程.

1.4.1 理想气体的状态方程

理想气体是反映各种气体在压强趋于零时共同的极限性质的一种气体. 各种实际气体在压强同 1 atm 相比不是太大时,其性质近似于理想气体,因此在精度允许的情况下,人们常把气体当作理想气体来处理. 下面我们先讨论一定质量 M (或一定摩尔数 $\nu = \frac{M}{\mu}$, μ 为摩尔质量)的理想气体的任意两个平衡态(p_0, V_0, T_0)和(p, V, T)的状态参量之间的关系. 假设先由状态(p_0, V_0, T_0)保持体积 V_0 不变,变化到(p', V_0, T)状态. 根据理想气体温标的定义,体积不变,压强与温度成比例,则有关系

$$p' = p_0 \frac{T}{T_0} \quad (1.4.3)$$

1662 年,英国化学家、物理学家玻意耳(Boyle)发现,一定质量的气体,在温度不变时,其压强与体积的乘积等于常数:

$$pV = C \quad (1.4.4)$$

根据玻意耳定律,理想气体再由状态 (p', V_0, T) 保持温度不变,变化到 (p, V, T) 状态,则有关系

$$p' V_0 = pV$$

或

$$p' = \frac{pV}{V_0} \quad (1.4.4')$$

由(1.4.3)式和(1.4.4')式联立可得

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (1.4.5)$$

这就是一定质量的理想气体的任意两个平衡态的状态参量之间的关系. 它表明一定质量的理想气体的平衡状态的 $\frac{pV}{T}$ 值都相同.

1811 年,意大利化学家阿伏伽德罗(Amedeo Avogadro)提出一个假说:在温度和压强相同的条件下,体积相同的任何气体包含的分子数相同. 后来,这个假说被实验所证实,并改述为:在温度和压强相同的条件下,1 mol 任何气体的体积都相同. 这称为阿伏伽德罗定律. 设 1 mol 气体的体积为 v (称为摩尔体积),按照阿伏伽德罗定律,在相同温度和压强下,1 mol 任何气体的 $\frac{pV}{T}$ 值都相同. 实验测得,在标准条件(即 $p_0 = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ Pa}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$)下,气体的摩尔体积 $v_0 = 22.41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22.41383 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$,则常数

$$\begin{aligned} R &= \frac{p_0 v_0}{T_0} = 8.2057 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.3149 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\approx 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

R 称为气体常数.

质量为 M 或摩尔数为 $\nu = \frac{M}{\mu}$ 的理想气体,在标准条件(即 $p_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 =$

273.15K)下的体积 $V_0 = \nu v_0 = \frac{M}{\mu} v_0$. 将质量为 M (或摩尔数为 ν) 的理想气体在标准条件下的平衡态状态参量 (p_0, V_0, T_0) 代入(1.4.5)式可得

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \nu \frac{p_0 v_0}{T_0} = \nu R = \frac{M}{\mu} R$$

或

$$pV = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT \quad (1.4.6)$$

这就是质量为 M (或摩尔数为 ν) 的理想气体的状态方程. 理想气体的状态方程是根据玻意耳定律、阿伏伽德罗定律和理想气体温标的定义推出的. 玻意耳定律和阿伏伽德罗定律对一般气体实际上是近似成立的, 只有当气体压强趋于零时才严格成立, 所以这两个实验定律和理想气体温度定义都是压强趋于零的理想气体所严格遵守的基本规律. 由它们推得的(1.4.6)式状态方程, 严格说只有对理想气体才适用, 对于压强不是太大的实际气体来说, 在精度允许的范围内还是可以近似适用的.

关于这一点, 可以从图 1.12 给出的若干气体的 $pV/\nu T$ 与压强 p 的实验关系图中看出来. 对于理想气体来说, 其状态方程给出 $\frac{pV}{\nu T} = R = 8.3149 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 对于 $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}, \text{O}_2$ 等气体在压强趋于零时, 其 $\frac{pV}{\nu R}$ 趋于 R , 当其压强不

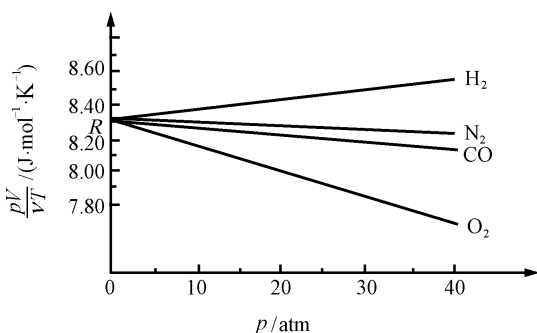


图 1.12

太大(譬如在 1 atm 左右)时, 其 $\frac{pV}{\nu R}$ 与 R

的差别极小, 即使压强在 10 atm 上下, $\frac{pV}{\nu R}$ 与 R 的差别也不大, 即理想气体状态方程还可以近似用于一般气体. 但当气体压强达到上百大气压时, 一般实际气体与理想气体的差别就很大了, 理想气体的状态方程对实际气体就完全不适用了.

理想气体的状态方程为

$$pV = \nu RT = \frac{\nu N_A RT}{N_A} = NkT \quad (1.4.7)$$

这里 $N = \nu N_A$ 为 $\nu \text{ mol}$ 气体包含的总分子数, 而 k 定义为

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

k 称为玻尔兹曼(Boltzmann)常量. 由(1.4.7)式得理想气体的压强 p 为

$$p = \frac{N}{V}kT = nkT \quad (1.4.8)$$

这里 $n = \frac{N}{V}$ 为气体的分子数密度. 此式表明, 理想气体的压强与分子数密度 n 和温度 T 的乘积成正比.

1.4.2 混合理想气体的状态方程

上面我们讨论了单一化学成分的气体, 但在实际中碰到的气体往往是包含几种不同化学组分的混合气体, 譬如我们周围的空气. 描述混合气体状态的状态参量, 除几何参量 V 和力学参量 p 外, 还需要由混合气体包含的各化学组分的摩尔数 ($\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \dots$) 表示的化学参量. 当然也可以由各化学组分的质量 ($M_1, M_2, \dots, M_i, \dots$) 和摩尔质量 ($\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i, \dots$) 来表示化学参量, 两种表示的对应关系是 $\nu_1 = \frac{M_1}{\mu_1}, \nu_2 = \frac{M_2}{\mu_2}, \dots, \nu_i = \frac{M_i}{\mu_i}, \dots$.

为了确定混合气体状态方程, 需要用到关于混合气体的一条实验定律——道尔顿分压定律. 这条定律指出, 混合气体的压强等于各组分分压强之和. 这里所说的组分分压强, 是指该组分气体具有与混合气体同温度同体积而单独存在时的压强. 设 $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots$ 为各组分分压强, p 为混合气体的压强, 道尔顿分压定律表示为

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (1.4.9)$$

实验上得出的道尔顿分压定律对于压强不大的混合气体只是近似成立的, 只有对压强趋于零的理想混合气体才是严格成立的.

若 T 和 V 分别为混合气体的温度和体积, 按照分压强的定义和理想气体状态(1.4.6)式, 第 i 种组分气体满足方程

$$p_i V = \nu_i R T$$

对各组分气体满足的上面方程求和, 得

$$\sum_i p_i V = \sum_i \nu_i R T = \sum_i \frac{M_i}{\mu_i} R T$$

由分压定律可知, 混合气体的压强 $p = \sum_i p_i$, 并用 $\nu = \sum_i \nu_i$ 表示混合气体的总摩尔数, 则由上式得混合理想气体的状态方程为

$$pV = \nu RT \quad (1.4.10)$$

混合理想气体状态(1.4.10)式与理想气体状态方程(1.4.6)式形式相同,只是其摩尔数等于各组分摩尔数之和. 设混合气体的总质量为 M , 则 M 为各组分质量之和, 即 $M = \sum_i M_i$. 若引出混合气体的平均摩尔质量 $\bar{\mu}$, 而 $\bar{\mu}$ 定义为

$$\bar{\mu} = \frac{M}{\nu} = \frac{M}{\sum_i \nu_i} = \frac{\sum_i M_i}{\sum_i \frac{M_i}{\mu_i}} \quad (1.4.11)$$

则混合理想气体的状态方程又可表示为

$$pV = \frac{M}{\bar{\mu}} RT \quad (1.4.12)$$

1.4.3 实际气体的状态方程

理想气体是反映各种实际气体在压强趋于零时所共有的极限性质的气体, 这实际上是一种理想模型. 在一般的压强和温度下, 可以把实际气体近似地当作理想气体处理. 但是, 在压强太大或温度太低(接近于其液化温度)时, 实际气体与理想气体有显著的偏离. 为了更精确地描述实际气体的行为, 人们提出很多实际气体的状态方程, 其中最重要、最有代表性的是范德瓦耳斯(van der Waals)方程.

范德瓦耳斯方程是在理想气体状态方程基础上修改而得到的半经验方程. 理想气体是完全忽略除分子碰撞瞬间外一切分子间的相互作用力的气体, 而实际气体就不能再忽略分子间的作用力了, 原因是实际气体因压强大, 分子数密度也大, 分子间平均距离比理想气体小得多所致. 这一点从压强公式 $p = nkT$ 可以清楚地看出来. 在 1.1 节中已经讨论过, 组成宏观物体的分子间作用力包含引力和斥力两个部分. 不管分子间的引力还是斥力都是当分子接近到一定距离后才发生的, 就是说不管是分子间的引力还是斥力都是有力程的, 而且分子间的引力力程远大于斥力力程. 分子间短程而强大的斥力作用, 使得分子间不能无限靠近, 这相当于每个分子具有一定其他分子不能侵入的体积, 因而在气体中, 单个分子能够活动的空间不是气体所占据的体程 V , 而是 $(V - \nu b)$, 这里 ν 为气体的摩尔数, b 为 1 mol 气体分子具有的体积. 因此, 考虑到气体分子间的斥力存在, 理想气体的状态方程

(1.4.6)应修改为 $p(V - \nu b) = \nu RT$, 或气体压强为 $p = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)}$. 考虑到分子间的

引力后, 气体的压强将如何改变呢? 假设分子引力的作用力程为 s , 显然, 气体内部的任意一个分子 β 只受以 β 为中心以 s 为半径的球内分子的作用力. 由于球内分子相对于 β 的对称分布, 所以它们对 β 分子的引力相互抵消, 因而气体内的

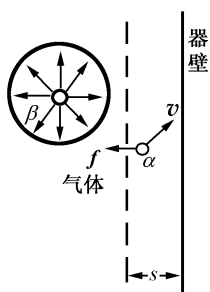


图 1.13

分子在运动中并不受其他分子引力作用的影响。但是当气体分子运动到距离器壁小于 s 后, 分子受其他气体分子的引力将不能抵消(见图 1.13 中的 α 分子), 而受一指向气体内部的合引力 f , f 的大小除与气体分子本身性质有关外, 还与气体的分子数密度 n 成比例。气体分子与器壁碰撞前都将受到这样的力, 此力将使气体分子同器壁碰撞时对器壁的作用力减小。同时, 压强是单位时间内因气体分子碰撞器壁作用于单位器壁面积上的力, 而单位时间内碰撞单位器壁面积上的分子数也与分子数密度 n 成比例。综合起来看, 考虑到气体分子间的引力的存在,

气体的压强比仅考虑分子间的斥力影响得出的 $\frac{\nu RT}{(V - \nu b)}$ 还要小一个修正量 Δp , 即

$$p = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \Delta p \quad (1.4.13)$$

Δp 称为气体的内压强, 它是由于同器壁碰撞前分子受一个指向气体内的力 f 引起的, 而上面已指出 $f \propto n$, 同时 Δp 还与单位时间碰撞单位器壁面积的分子数有关, 故 Δp 除与 n 值有关外又与 f 有关, 所以 $\Delta p \propto n^2$ 。而分子数密度 $n \propto \frac{\nu}{V}$, 故

$$\Delta p = \left[\frac{\nu}{V} \right]^2 a$$

将此式代入(1.4.13)式, 得实际气体的状态方程应为

$$p = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - a \frac{\nu^2}{V^2}$$

或

$$\left[p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right] (V - \nu b) = \nu RT \quad (1.4.14)$$

这就是范德瓦耳斯气体状态方程。方程中 a, b 对一定气体来说都是常数, 可以由实验测定。表 1.1 列出几种常用气体的 a, b 实验值。

对于 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程为

$$\left[p + \frac{a}{v^2} \right] (v - b) = RT \quad (1.4.15)$$

v 为 1 mol 气体的体积。表 1.2 列出了 1 mol 氢气在 0°C (273.15K) 的不同压强下实验测得的 pv 值和 $\left[p + \frac{a}{v^2} \right] (v - b)$ 值。从中可以看出, 压强在 1 到几十个大气

表 1.1 常用气体的范德瓦耳斯常数

气 体	$a/(\text{atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
He	0.03412	0.02370
Ne	0.2107	0.01709
Ar	1.345	0.03219
H ₂	0.191	0.0218
N ₂	1.390	0.03913
O ₂	1.360	0.03183

气压, pv 和 $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$ 的值都与 $RT = 22.41 \text{ atm} \cdot \text{L}$ 值没什么差别, 即理想气体状态方程与范德瓦耳斯方程都能反映氢气的性质. 但当压强达到 100 atm 时, 氢气的 pv 值已与 $RT = 22.41 \text{ atm} \cdot \text{L}$ 出现偏离, 到 500 atm 时, 这偏离已很大. 但是氢气的 $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$ 值与 $RT = 22.41 \text{ atm} \cdot \text{L}$ 值比较, 直到 500 atm 时, 还相差极小, p 达到 1000 atm 时, $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$ 值与 RT 值的偏差也才有 15.6%. 这表明范德瓦耳斯方程在很广的压强范围都能很好的反映实际氢气的性质.

表 1.2 在 0°C, 1mol 氢气在不同压强下的 pv 和 $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$ 值

p/atm	$v/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$pv/(\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$
1	22.41	22.41	22.41
100	0.2400	24.00	22.6
500	0.06170	30.85	22.0
1000	0.03855	38.55	18.9

更准确的实际气体状态方程是昂内斯(Onnes)方程

$$pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (1.4.16)$$

式中 A, B, C, D, \dots 分别叫做第一维里系数、第二维里系数、第三维里系数、第四维里系数、……, 它们都是温度的函数. 当压强趋于零时, (1.4.16) 式应变为理想气体状态方程 $pv = RT$, 所以第一维里系数 $A = RT$, 其他维里系数则需在不同温度下用气体做压缩实验来确定. 表 1.3 列出了几个不同温度下氮气的维里系数的实验值, 由表中数值可以看出, B, C, D 的数量级减小很快, 所以在实际应用中只取昂内斯方程中的前两项或前三项就够了.

表 1.3 氮的维里系数

T/K	$B/(10^{-3} \text{ atm}^{-1})$	$C/(10^{-6} \text{ atm}^{-2})$	$D/(10^{-9} \text{ atm}^{-3})$
100	-17.951	-348.7	-216630
200	-2.125	-0.0801	+57.27
300	-0.183	+2.08	+2.98
400	+0.279	+1.14	-0.97
500	+0.408	+0.623	-0.89

1.4.4 简单固体与液体的状态方程

这里所说的简单固体是指各向同性的固体. 简单固体与液体同气体一样, 也可以用 p, V 作状态参量描述其一定质量的系统状态. 由于温度 T 是态函数, 所以简单的 p - V 系统可以用 p, V, T 三个状态量中任意两个作状态参量来描述系统的平衡态, 其状态方程的一般形式同样可以写成

$$f(p, V, T) = 0$$

由于 p, V, T 有状态方程这种函数关系, 所以若选择 p, T 作状态参量, 则 V 可以表示成 p, T 的函数

$$V = V(p, T)$$

当系统的 p 和 T 发生无限小变化 dp 和 dT 时, V 的改变量可由全微分公式写成

$$dV = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T dp \quad (1.4.17)$$

引入两个反映系统属性的物理量, 等压体膨胀系数 α 和等温压缩系数 β , 它们的定义分别为

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (1.4.18)$$

$$\beta \equiv -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \quad (1.4.19)$$

等压体膨胀系数 α 表示在压强不变的条件下, 温度每变化 1K 引起的体积变化量与其体积之比. 等压体膨胀系数的大小, 反映着物体在温度变化时其体积膨胀或收缩的难易程度. 等温压缩系数 β 表示在温度不变条件下, 压强每改变一个单位压强引起的体积变化量与其体积之比的负值. 这里之所以加一负号作定义, 是由于温度不变时物体的体积总是随压强增大而减小, 为使 β 为正值而加的. 等温压

缩系数的大小,反映着当物体被加压或减压时其体积收缩或增大的难易程度.引出等压体膨胀系数 α 和等温压缩系数 β 后,方程(1.4.17)式可改写为

$$dV = \alpha V dT - \beta V dp \quad (1.4.20)$$

如果通过实验测出 α 和 β 与 p , T 的关系,我们可以由(1.4.20)式积分求得状态方程.我们知道固体与液体是很难压缩的,其压缩系数 β 是很小的,金属固体的压缩系数大小量级只有 10^{-11} Pa^{-1} 或 10^{-6} atm^{-1} (见表1.4),液体的 β 比固体大一个数量级. β 与温度只有微弱关系,与压强无关.体膨胀系数 α 与压强近似无关,而只与温度有关,在一般温度下固体的体膨胀系数的数量级是 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$,而液体的体膨胀系数比固体大一个数量级(见表1.5).

表 1.4 几种金属材料的压缩系数

金属	铝	铜	铁	铅	银
$\beta/(10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$	14	8	6	30	10

表 1.5 室温下几种液体的体膨胀系数

材料	$\alpha/(10^{-5} \text{ K}^{-1})$	材料	$\alpha/(10^{-5} \text{ K}^{-1})$
酒精	112	四氯化碳	124
苯	124	乙醚	166
甘油	50	松节油	97
水银	18	水	21
石油	95		

如果物体的体积维持不变 $dV = 0$,由(1.4.20)式可得

$$dp = \frac{\alpha}{\beta} dT \quad (1.4.21)$$

由于对固体或液体, $\frac{\alpha}{\beta} \approx 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ 很大,所以很小的温度变化要维持体积不变将要求有很大的压强改变.

体膨胀系数 α 和压缩系数 β 都很小,在一定的温度范围内可以近似把 α 和 β 视为常数.若温度为 T_0 压强为 p_0 时的物体体积为 V_0 ,则准确到一级近似由(1.4.20)式可以得到简单固体与液体的如下状态方程

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)] \quad (1.4.22)$$

习 题 1

1.1 在压强为 1 atm、温度为 0°C 条件下,把空气视为分子量为 29 的相同分子组成的气体,分子的有效直径 $d = 3.7 \times 10^{-10}$ m. 请你估算:

(a) 一个一般房间的空气分子数目;(b) 单位时间内碰撞单位墙壁面的空气分子数;(c) 空气分子的平均速率;(d) 空气分子的碰撞频率;(e) 空气分子的平均自由程.

1.2 若气体分子的平均自由程为 λ , N_0 个气体分子中,自由程大于 x 的分子数为 N , 试证明

$$N = N_0 e^{-x/\lambda}$$

1.3 历史上最早建立的经验温标是华氏温标和摄氏温标,都是以水银作为测温物质,水银的体积作为测温参量,纯水的冰点和沸点作为固定点. 但两种温标对固定点的赋值不同,华氏温标取冰点为 32°F,水沸点为 212°F;摄氏温标取冰点为 0°C,水沸点为 100°C. 试推导华氏温标与摄氏温标的换算关系,计算在什么温度华氏温标和开尔文温标给出相同的温度读数.

1.4 铂电阻温度计从 0~ 630°C,采用下面定标方程:

$$R = R_0(1 + at + bt^2)$$

式中 R_0 为温度计在冰点的电阻值. 选取如下三个固定点:

冰点(0°C)	11.00Ω
水沸点(100°C)	13.85Ω
硫点(445°C)	25.26Ω

试确定定标方程中的常数 a, b .

1.5 在容积为 V 的容器中,盛有待测的气体,其压强为 p_1 ,称得重量为 G_1 . 然后放掉一部分气体,气体的压强降至 p_2 ,再称得重量为 G_2 . 若放气前后气体的温度为 T 不变,求该气体的摩尔质量. 若气体的压强为 p ,气体的密度为多大?

1.6 容积为 2500cm³ 的烧瓶内有 1.0×10^{15} 个氧分子,有 4.0×10^{15} 个氮分子和 3.3×10^{-7} g 的氩气. 设混合气体的温度为 150°C,求混合气体的压强.

1.7 一容积为 11.2L 的真空系统,已抽到 1.0×10^{-5} mmHg 的真空度,为了提高真空度,把该系统放在 300°C 的烘箱内烘烤,使器壁释放出被吸附的气体. 设烘烤后真空度变为 1.0×10^{-2} mmHg,求器壁原来吸附的分子数.

1.8 按体积来说,空气是约由 78% 的氮、21% 的氧、1% 的氩组成的. 已知氧气的分子量为 32.0,氮气的分子量为 28.0,氩气的分子量为 39.9. 求在标准状态下空气的密度是多少?

1.9 容器 A 的容积为 $V_A = 250\text{cm}^3$,里面贮有空气,压强为 $p_A = 400\text{mmHg}$,温度为 $t_A = 100^\circ\text{C}$. 容器 B 的容积为 $V_B = 400\text{cm}^3$,里面空气的压强为 $p_B = 150\text{mmHg}$,温度为 $t_B = -20^\circ\text{C}$. A, B 之间由带活塞的细管相连. 问当连通 A, B 之间的活塞打开后,两容器中的稳定压强 p 为多大?

1.10 一定质量的理想气体,压强为 p_1 ,温度为 T_1 ,与同体积的压强为 p_2 ,温度为 T_2 的同种理想气体相混合,已知混合后气体的体积为原来体积之和,在混合过程中,与外界未发生能量交换,气体的比热可视为常数,求混合后气体的温度与压强.

1.11 假设某物质的体膨胀系数和压缩系数分别为

$$\alpha = \frac{3aT^3}{V} \quad \text{和} \quad \beta = \frac{b}{V}$$

这里 a, b 为常数, 求该物质的状态方程.

1.12 将某液体从 0°C 加温到 100°C , 压强增加 2 atm , 体积不变, 若该液体的等温压缩系数是 $4.5 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$, 求体膨胀系数. 假设压缩系数和体膨胀系数都是常数.

1.13 在 278K , 2.0 atm 下, 水银的密度为 13.60g/cm^3 , 体膨胀系数为 $1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, 等温压缩系数为 $3.87 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$. 将水银加压并冷却到 270K , 使密度变为 13.65g/cm^3 . 问这时的压强为多大?

第 2 章 热力学第一定律及其应用

2.1 功与热量

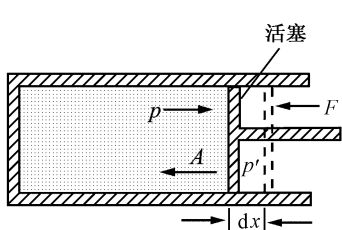
使处于平衡态的系统状态改变有两种办法,对系统做功或向系统传递热量.

2.1.1 功

在力学中我们知道,若物体在外力 F 的作用下发生位移,则外力对物体做了功,其数值等于外力 F 与位移在外力方向的分量 x 的乘积

$$W = F \cdot x \quad (2.1.1)$$

当外力与位移同方向,外力做正功;反方向,外力做负功,或者说物体克服外力做功. 在热学中,上述力学中的功的概念仍然适用. 讨论外力对装在汽缸里的有一定质量的气体系统所做的功,如图 2.1 所示. 设活塞



一定质量的气体系统所做的功,如图 2.1 所示. 设活塞作用于气体的外压强为 p' , 活塞面积为 A , 则作用于气体的外压力为 $p' A$. 若无摩擦力并忽略活塞的质量, 则推动活塞的外力 F 与作用于气体的外压力 $p' A$ 相等, 即 $F = p' A$. 若活塞移动无限小位移 dx , 则外力对气体系统做功为

图 2.1

$$\delta W = p' A dx = - p' dV \quad (2.1.1')$$

这里 $A dx = - dV$. 一般在由于活塞移动引起气体状态变化的过程中, 气体受到的外压强 p' 与气体的内部压强(称为内压强) p 大小是不相等的. 这种情况下, 由于力学平衡条件不成立, 系统经历的过程是非平衡态过程, 计算这种过程中外界物体对系统所做的功时, 只能根据外力引起的外压 p' 通过(2.1.1)式来计算. 但是如果研究的系统过程是无摩擦的准静态过程, 为了维持过程经过的每个状态为平衡态, 则系统受的外压强 p' 的大小必须时刻与系统的内压强 p 的大小相等, 即 $p' = p$. 故在无摩擦的准静态过程中, 外界对 p - V 系统所做的元功 δW 可写成

$$\delta W = - p dV = - p dV \quad (2.1.2)$$

这里 p 为系统的压强, $dV = - A dx$ 为系统体积 V 的改变量. 这就是说, 准静态过程有这样一个重要性质: 系统在准静态过程中, 外界对系统所做的功可以用其状态参量来表述. 同时, 从(2.1.2)式可以看出, 当系统的体积收缩时 ($dV < 0$), 外界对

系统做正功;系统膨胀时($dV > 0$),外界对系统做负功,或者说系统对外界做了功。

当 p - V 系统在准静态过程中体积 V 发生了有限的变化,如由 V_1 变为 V_2 ,外界对系统所做的功为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2.1.3)$$

需要指出,(2.1.2)式和(2.1.3)式表达的准静态过程中外界对系统所做的功的公式,不仅适用于气体系统,对于液体或简单固体的 p - V 系统同样是适用的。

在国际单位制中,压强 p 的单位用 Pa,体积的单位用 m^3 ,功的单位是 J。

如上所述,在准静态过程中外界对系统所做的功,可以通过系统的状态参量来表述.对于简单的 p - V 系统,外界对系统在准静态过程中做的元功 dW 和有限过程做的功 W ,分别由(2.1.2)式和(2.1.3)式表示.这样,外界对 p - V 系统在准静态过程中做的功,也可以通过 p - V 图用几何图形来表述.一个 p - V 系统的准静态过程,可以用 p - V 图上的一条曲线来表述.图 2.2 上的一条曲线 iaf 表示 p - V 系统的一个准静态过程,状态 i 为过程的初态,状态 f 为末态,箭头指向表示过程进行的方向.显然,过程曲线 iaf 下方阴影区的面积代表积分 $\int_{V_i}^{V_f} p dV$,它等于 $-W$,即

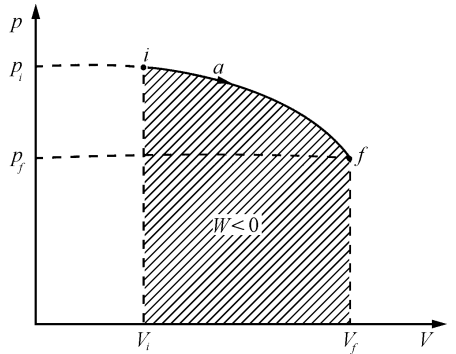


图 2.2

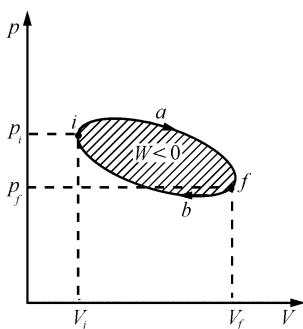


图 2.3

外界在这个过程中对系统做功的负值,或者说是系统在这个过程中对外界所做的功.图 2.3 上, $iafbi$ 曲线是一个准静态循环过程曲线,在这个循环过程中, iaf 曲线与横轴之间所围的面积是 iaf 过程中外界对系统所做功的负值;而 fbi 曲线与横轴之间所围的面积是 fbi 过程中外界对系统所做功的负值.由于 $dV < 0$, $\int_f^i p dV < 0$,实际上在这段过程中外界对系统所做的功 $W = - \int_f^i p dV > 0$

为正数值.整个 $iafbi$ 循环过程中,外界对系统所做的总功是上述两段过程中外界对系统所做功的代数和.由于在这个循环过程中的 iaf 段,外界对系统所做功的负数值的绝对值大于 fbi 段外界所做功的数值,所以这个顺时针方向循环过程中,外界对系统所做的总功值 W 小于 0,且这总功值的绝对值就是 $iafbi$ 闭合曲线所包围的面积.同样的分析可知,逆时针方向的循环过程中,外界对系统做正功,功的数值为曲线所包围的面积。

从上面功值的讨论中还可以看出,不同的过程曲线与横轴之间所围的面积不同. 这表明功是与过程有关的量,即使初、末态相同,但过程路径不同,过程中外界对系统所做的功值也不同. 总之,功是与路径有关的过程量,不是与系统状态对应的态函数. 正因为功不是状态参量的函数,所以,在无限小元过程中所做的元功 δW 不是态函数的全微分. 为此,在表示元过程中的微量元功的“d”符号上加了一横.

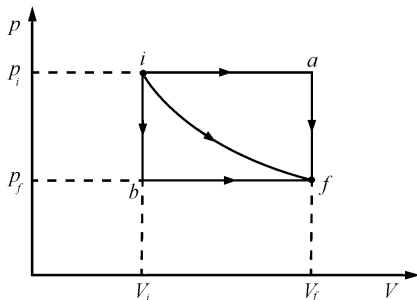


图 2.4

例 2.1 ν 摩尔理想气体从初态 i 到终态 f 分别通过下述三个准静态过程(见图 2.4), 试计算各个过程中外界对系统所做的功.

- (1) 沿 $i-f$ 等温线;
- (2) 沿 $i-a-f$ 曲线;
- (3) 沿 $i-b-f$ 曲线.

解 (1) 沿 $i-f$ 过程为等温膨胀过程, 外界对系统所做的功 W_1 , 由(2.1.3)式利用理想气体状态方程, 得

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{\nu RT}{V} dV \\ &= - \nu RT \ln \frac{V_f}{V_i} = - p_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i} = - p_f V_f \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

一定质量的理想气体经过等温膨胀过程(即 $V_f > V_i$), 外界对系统做负功(即系统对外界做正功); 等温压缩过程($V_f < V_i$), 外界对系统做正功.

(2) 沿 $i-a-f$ 过程为先等压膨胀, 后等容降温过程. 在等容过程中 $W = 0$, 所以沿该路径, 外界对系统做的总功为 $i-a$ 过程中外界对系统做的功, 即

$$W_2 = - \int_{i,af} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} p_i dV = p_i (V_i - V_f)$$

(3) 沿 $i-b-f$ 过程为先等容降温, 后等压膨胀过程. 在 $i-b$ 等容过程中 $W = 0$, 故沿该路径, 外界对系统做的总功为 $b-f$ 过程中外界对系统所做的功, 即

$$W_3 = - \int_{i,bf} p dV = - \int_b^f p_f dV = p_f (V_i - V_f)$$

$W_1 \neq W_2 \neq W_3$, 正表明外界对系统所做的功与路径有关.

计算简单固体或液体过程的功, (2.1.3)式同样是适用的. 不过在利用此公式计算功时, 需要给出一些反映该固体或液体本身特性的实验参数值. 下面以计算等温压缩固体过程中的功为例来具体说明.

设一质量为 M 、等温压缩系数 β 和密度 ρ 都近似为常数的简单固体,若压强从 p_i 等温准静态地增加到 p_f ,计算在这等温压缩过程中,外界对该固体所做的功.按照计算功的公式(2.1.3),此功为

$$W = - \int_{p_i}^{p_f} p dV$$

由固体的状态方程可以知道, T , p 和 V 可随意取其中两个量为状态参量.若选 T , p 为状态参量,则 V 是 T , p 的函数,即 $V = V(p, T)$,故有

$$dV = \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T dp + \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p dT$$

对于等温过程, $dT = 0$,且压缩系数 $\beta = - \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T$,故

$$dV = -\beta V dp = -\beta \frac{M}{\rho} dp$$

这里 ρ 为固体的密度.将此式代入上面计算功的公式,得

$$W = \int_{p_i}^{p_f} \frac{\beta M}{\rho} p dp$$

对于固体,其密度 ρ 随压强变化很小,可近似看作常数,则得

$$W = \frac{\beta M}{2\rho} (p_f^2 - p_i^2) \quad (2.1.4)$$

最后需要指出,做功可以使能量传递和转换.譬如,通过碰撞中的弹性力做功使物体间的动能相互传递,通过保守力做功使势能转换为动能,通过电力做功使电能转换为机械能,通过摩擦做功使机械能转换为热能等等.同时,功也是通过做功传递和转换能量过程中传递与转换的能量量度.总之,功是能量传递和转换的一种方式 and 量度.

2.1.2 热量

上面已经指出,对系统做功可以使系统的状态发生变化.此外,通过向系统传热也可以使系统的状态发生变化.譬如,我们研究装在导热刚性壁容器里的一定质量气体系统.开始时气体处于某一平衡态,当把它与温度不同的其他物体热接触之后,虽然气体的体积不变,外界没有对气体系统做功,但是由于气体系统与外界之间的热平衡条件遭到了破坏,气体的温度和压强都将发生改变,即气体系统的状态发生了变化.这种造成气体系统状态变化的原因,是气体系统与外界之间有

温差因而出现了传热. 当气体系统的温度低于外界物体的温度时, 热接触后外界物体将向气体系统传递热量, 使气体温度升高; 当气体系统的温度高于外界物体的温度时, 外界物体将从气体系统中吸收热量, 使气体温度降低. 总之, 当系统与外界之间存在温差而相互热接触后, 系统将通过从外界吸热或向外界放热的传热方式改变状态.

通过向系统传热的方式也能改变系统的状态, 那么, 热的本质是什么? 在 19 世纪以前, 大多数科学家都认为热是一种看不见、没重量的物质, 称为热质. 热质即不能产生也不能消灭, 只能从一个物体流向另一个物体, 自然界热质的总量是守恒的. 而一个物体的冷热完全取决于它所含有的热质多少. 当冷热物体热接触后, 热质会从较热物体自动流向较冷物体. 从一个物体流到另一个物体的热质的量叫热量, 并在这概念下给热量的单位作了规定, 在一个大气压下, 1g 纯水的温度从 14.5°C 到 15.5°C 升高 1 度所需要的热量称为一个热量单位, 称为卡(cal).

1798 年, 英国的伦福德伯爵 (Count Rumford) 首先从实验中发现热质守恒的概念是不成立的, 并对热质学产生了怀疑. 伦福德在观察钻头加工炮筒时发现, 当金属炮筒被钻头切削成碎屑时, 炮筒会发热, 被切削下来的金属碎屑更热. 按热质说的解释是由于金属炮筒被钻头切削成碎屑时, 降低了原金属炮筒保持热质的本领, 因而从炮筒内部挤压出来的潜热溢于表面, 使得被钻的炮筒和碎屑变热, 被切削下来的金属碎屑越多释放出热量也会越多. 但是伦福德发现, 用钝钻头加工炮筒时切削下来的金属碎屑很少, 甚至没有切削下来金属碎屑, 只要钻机不停运转, 热量仍源源不断地产生出来. 就是说, 只要钻头与炮筒之间不停地摩擦运动, 不管切削不切削下来金属碎屑, 热量总是会不断地愈来愈多、甚至于无限多地被产生出来. 伦福德所提出这些实验事实是热质说无法解释的, 并且使伦福德相信, 热并不是物质, 它来自钻头克服金属摩擦力所做的功.

尽管伦福德的实验结果很有说服力, 但由于顽固习惯势力使得伦福德之后近半个世纪, 热质说仍居于主导地位. 彻底否定热质说的工作, 是焦耳 (Joule) 为测量热功当量所做的大量实验. 从 1840 年到 1879 年, 焦耳花费了近 40 年的时间, 进

行大量的各种各样的独创性实验, 精确地测定了在能量转换和传递中功与热之间的数值关系——热功当量. 图 2.5 是焦耳所做实验中最著名的一个实验示意图. 这个实验通过重物下落重力做功带动叶片转动, 叶片搅拌水摩擦生热, 使装在绝热容器中的水温升高. 焦耳还通过给装在绝热容器中的水里的电阻供电, 通过电场力做功使水温升高. 总之, 焦耳通过采用各种做功方式和途径对装在绝热容器里的物体系统做

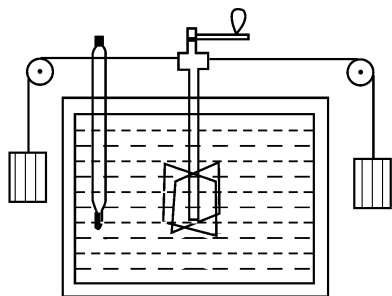


图 2.5

功发现,使系统从某一状态变化到另一一定状态,需要做的功值在实验误差范围内都是相同的.焦耳精确地测得,使 1g 纯水在 1 atm 下温度升高一度需要做功 4.154J,这就是说 4.154J 的功与 1cal 的热量是相当的.焦耳先后用各种不同的做功原理和方法做了不下 400 余次实验,进行热功当量测量,为热和功的等当性提供了坚实可靠的实验证据,使人们彻底摆脱了热质说的束缚,从而认识到热不是物质,热量也不是传递的什么热质,而是传递的能量,即热量同功相似,是能量传递和转换的另一种方式和量度.

热量与功有相似之处也有本质的区别.从相似之处看,它们都是能量传递与转换的方式与量度,而且它们都是与过程相关的量,不是状态函数.一个物体系统与温度不同的外界物体热接触后,系统将会从外界物体吸收热量或向外界物体释放出热量,并导致物体系统的温度发生变化.物体系统从温度为 T_1 的状态变到温度为 T_2 的状态所需要从外界吸收的热量 ΔQ 是与过程有关的,等容过程吸收的热量 $(\Delta Q)_v$ 与等压过程所吸收的热量 $(\Delta Q)_p$ 是不同的.总之,系统初、末态一定,系统从外界吸收的热量是由过程决定的,不同的过程吸收的热量不同,所以热量是与过程相关的量,不是与状态相对应的态函数.由于热量与过程有关,所以无限小元过程中系统从外界吸收的微小热量 dQ 不是状态参量函数的全微分,故在符号“d”上加了一横写成“ \bar{d} ”,以示区别它不是全微分符号.功和热量既然都是能量的传递方式和传递能量多少的量度,因此它们的单位本应都是能量的单位,在国际单位制中都应取为焦耳(J).但在热质说时代就已给热量规定了一个单位卡(cal),1 cal 为一个大气压下 1g 纯水温度从 14.5°C 升至 15.5°C 所吸收的热量.焦耳首先从实验上证实了 1cal 的热量与一定的功值相当,这个热量单位卡与功单位焦耳之间的数值换算关系,称为**热功当量**,现代实验测量得出的热功当量为

$$1\text{cal}_{15} = 4.1855\text{J} \quad (2.1.5)$$

国际单位制中热量与功的单位都应是焦耳(J),把“卡”列为“将来应该停止使用的单位”,但习惯上,人们在计算热量时还常使用“卡”这个单位.

热量与功除有上述的相似之处,也有本质的区别.当我们研究的系统与外界物体间有温度差并且它们之间发生热接触后,系统与外界物体之间的热平衡条件遭到了破坏,系统才会从外界物体吸收热量(或向外界物体释放热量).在第 4 章中我们将会指出,物体温度的不同,在微观上意味着分子热运动的平均动能不同,高温物体分子的平均动能较大,低温物体分子的平均动能较小.当温度不同的两物体热接触时,通过分子间的不断碰撞,分子平均动能大的物体会把一部分热运动动能传给分子平均动能小的物体,这种分子无规热运动能量从高温物体向低温物体的传递,就是低温物体从高温物体吸收热量.所以热量实质上就是高温物体传递给低温物体的热运动能量,这种热运动能量的传递导致高温物体分子热运动减

缓慢温度降低,而使低温物体分子热运动加剧温度升高,最后当两物体达到温度相同,分子热运动平均动能相等时,两物体间的热量传递停止,两物体达到相互热平衡状态. 而系统对外界做功或外界对系统做功的发生,是由于系统与外界之间的力学平衡条件遭到破坏而发生的现象,做功总是和宏观位移相联系的,宏观位移过程总是大量分子都作同样位移的运动过程,同分子无规则热运动相比,这种同样位移的运动可以叫做分子的有规则运动. 外界通过做功的方式向系统转移能量,实质上是分子有规则运动的能量向分子无规则运动能量的转化和传递. 所以功与热量是两种本质不同的能量转移方式.

最后,我们来讨论一下热容量与热量计算问题.

若系统在某一无限小过程中吸收热量为 dQ , 温度的变化为 dT , 则定义

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.1.6)$$

为系统在该过程中的热容量. 它表示在该过程中, 温度升高 1K 系统所吸收的热量. 热容量的单位为 J/K. 系统的热容量是与系统质量成正比的量, 是个广延量. 为了反映系统物质本身的属性, 常采用其单位质量的热容量, 称为比热容, 简称比热. 1mol 物质的热容量称为摩尔热容量, 其单位为 J/(mol·K). 比热容与摩尔热容量都是强度量.

因为系统吸收的热量与过程有关, 所以热容量只有对确定的过程才有确定值, 对于 p - V 系统, 最常用的热容量是定容热容量 C_V 和定压热容量 C_p , 它们分别定义为

$$C_V = \left[\frac{dQ}{dT} \right]_V \quad (2.1.7)$$

$$C_p = \left[\frac{dQ}{dT} \right]_p \quad (2.1.8)$$

系统在某一 n 过程中从温度 T_i 到温度 T_f 所吸收的热量 Q_n , 由下式计算:

$$Q_n = \int_{T_i}^{T_f} C_n dT = \int_{T_i}^{T_f} m c_n dT \quad (2.1.9)$$

式中 m 为系统的质量, $c_n = \frac{C_n}{m}$ 为 n 过程系统的比热. 比热 c_n 一般是随温度 T 变化的. 若所取的温度区间 ($T_i - T_f$) 较小, 比热 c_n 在此区间可近似视为常数, 则

$$Q_n = m c_n (T_f - T_i) \quad (2.1.10)$$

图 2.6 为 1 atm 下水的定压比热 c_p 与温度 t 的关系曲线. 从这曲线图上可以

看出,在 0~ 100°C 温度区间, c_p 随温度变化量仅约为 c_p 量的 1/100,故常在计算水吸收热量时将 c_p 视为常数 $c_p = 4.184\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 来进行计算.

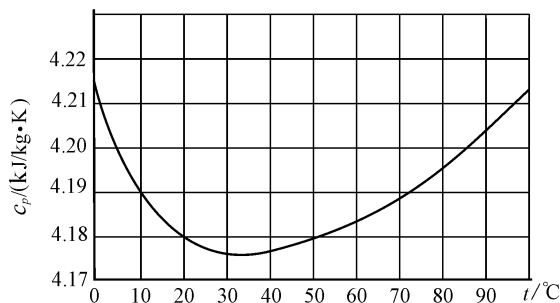


图 2.6

例 2.2 一高 2.6m 面积为 10m^2 的小房间有小泄气孔与室外大气相通,并设小房间近似与外界绝热,标准状态下空气密度 $\rho = 0.00129\text{g}/\text{cm}^3$,空气的定压比热近似视为常数 $c_p = 0.238\text{cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$. 若使用电加热方式使房间温度从 0°C 升至 20°C 需要消耗多少电能?

解 由于小房间通过小孔与室外大气相通,故室内始终保持大气压强,即室内压强 $p = 1\text{atm}$,而室内空间体积 $V = 2.6 \times 10\text{m}^3 = 26\text{m}^3$ 也保持不变. 由状态方程 $pV = \frac{M}{\mu}RT$ 可知,室内空气的质量 M 与温度 T 的乘积为常数,即 $MT = C_0$. 室内温度从 0°C 升至 20°C 空气需吸收的热量(即需要消耗的电能)由(2.1.9)式为

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_1}^{T_2} M c_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M_1 T_1}{T} c_p dT = M_1 T_1 c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= M_1 T_1 c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

这里 $M_1 = \rho V = 0.00129(\text{g}/\text{cm}^3) \times 26\text{m}^3 = 3.35 \times 10^1 \text{kg}$, $T_1 = 273.15\text{K}$, $T_2 = 293.15\text{K}$, $c_p = 0.238 \text{cal}/(\text{g}\cdot\text{K}) = 0.996 \times 10^3 \text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. 将以上数值代入上式得

$$\begin{aligned} Q &= 3.35 \times 10^1 \times 273.15 \times 0.996 \times 10^3 \times \ln \frac{293.15}{273.15} \text{J} \\ &= 6.44 \times 10^5 \text{J} \end{aligned}$$

测量材料的比热 c 不管在实用上还是在理论上都是重要的,计算热量吸收和验证理论的正确性,比热的实验数据都是重要的资料.

通常测量某种材料的比热是将这种材料的物体质量 m_1 先测出来,并测出实

验开始时质量为 m_2 装在绝热容器内的水的初始温度 T_2 , 然后将待测物体加热至容易测量的温度 T_1 , 之后将待测物体投入绝热容器中的水里, 等待测物体与水热平衡后, 测出它们的温度 T_f . 水的比热 $c_2 = 4.184 \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 则由待测物体放出的热量等于水吸收的热量可得

$$m_1 c_1 (T_1 - T_f) = m_2 c_2 (T_f - T_2) \quad (2.1.11)$$

可求得待测物体的比热容 c_1 为

$$c_1 = \frac{m_2 (T_f - T_2)}{m_1 (T_1 - T_f)} c_2$$

2.2 内能与热力学第一定律

2.2.1 内能

当我们研究的系统用绝热材料制成的绝热壁包围起来之后, 系统与外界不再进行热量交换, 这样的系统称为绝热系统. 绝热系统内发生的过程称为绝热过程. 在上一节我们讲过焦耳为测量热功当量通过各种做功途径对绝热系统做功. 用压缩、搅拌摩擦、电力做功等办法做功的结果都证明: 各种绝热过程中对系统所做的功(称为绝热功, 用 W_a 表示)完全由系统的初态和终态所决定, 与做功的方式和过程无关. 一个系统从一个状态到另一个状态可以通过各种绝热过程做功而达到.

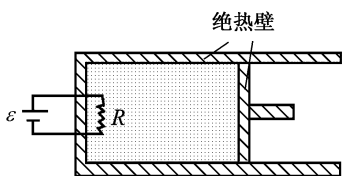


图 2.7

譬如, 我们把装在用绝热壁做成的汽缸里的一定量气体和一段细电阻丝作为我们研究的系统(见图 2.7). 系统从初状态 i 开始, 通过活塞左移, 绝热压缩到温度为 T_f 的状态 a (ia 过程, 见图 2.8), 然后通过电力对系统做功而使电阻 R 加热保持温度 T_f 不变, 由状态 a 等温膨胀到终态 f . 系统也可以从初态 i 开始, 通过电力对系统做功而使电阻 R 产生热量保持温度 T_i 不变, 由状态 i 等温膨胀至状态 b , 然后从状态 b 绝热压缩至温度为 T_f 的终态 f . 当然也可通过电力做功等容地由状态 i 到状态 a' , 然后通过电力做功等压地膨胀至终态 f . 同样, 通过电力对系统做功, 系统也可以经 $ib'f$ 过程到终态 f . 这就是说, 通过电力、机械力绝热的做功, 可以使一个系统从初始状态 i 经过很多不同的过程达到终态 f . 焦耳精确地测量了从初态 i 到终态 f 经过各种绝热过程

譬如, 我们把装在用绝热壁做成的汽缸里的一定量气体和一段细电阻丝作为我们研究的系统(见图 2.7). 系统从初状态 i 开始, 通过活塞左移, 绝热压缩到温度为 T_f 的状态 a (ia 过程, 见图 2.8), 然后通过电力对系统做功而使电阻 R 加热保持温度 T_f 不变, 由状态 a 等温膨胀到终态 f . 系统也可以从初态 i 开始, 通过电力对系统做功而使电阻 R 产生热量保持温度 T_i 不变, 由状态 i 等温膨胀至状态 b , 然后从状态 b 绝热压缩至温度为 T_f 的终态 f . 当然也可通过电力做功等容地由状态 i 到状态 a' , 然后通过电力做功等压地膨胀至终态 f . 同样, 通过电力对系统做功, 系统也可以经 $ib'f$ 过程到终态 f . 这就是说, 通过电力、机械力绝热的做功, 可以使一个系统从初始状态 i 经过很多不同的过程达到终态 f . 焦耳精确地测量了从初态 i 到终态 f 经过各种绝热过程

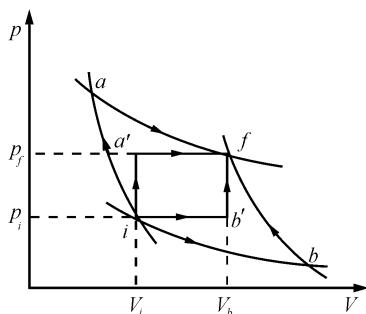


图 2.8

中机械力、电力对系统所做的功,并证实了初、终态一定的所有绝热过程中外界对系统所做的功 W_a 都相等,并由初态 i 和终态 f 所决定,与具体的做功路径无关.

绝热功与路径无关只与初态和终态有关. 这使我们可以仿照保守力做功与路径无关而引出保守力场的势能概念,引出一个重要的态函数物理量——内能 U . 系统终态 f 与初态 i 的内能差 $\Delta U = U_f - U_i$ 等于连接这两个状态的绝热过程中外界对系统所做的功 W_a , 即

$$\Delta U = U_f - U_i = W_a \quad (2.2.1)$$

此式是内能的定义,它的意义是,外界在绝热过程中对系统所做的功转换成了系统的内能. 由于内能这个量是通过(2.2.1)式内能差来定义的,所以系统的内能函数中还可以有一个任意的相加常数,它可以视处理问题的方便而定. 内能的单位与功相同,在国际单位制中为焦耳(J). 内能是个广延量,系统的内能等于系统各部分内能之和.

2.2.2 热力学第一定律

系统从初态 i 经过绝热过程达到终态 f ,外界在过程中对系统所做的功 W_a 等于系统内能的增量 $\Delta U = U_f - U_i$. 如果系统经过的过程不是绝热过程,则实验发现,外界对系统所做的功 W 不等于系统内能的增量 ΔU ,而两者之差 $\Delta U - W$ 为除通过外界对系统做功转换成的内能之外所多出来的内能增加量. 这多出来的内能增量正是系统在过程中通过从外界吸收热量 Q 的方式转换成的内能,即

$$Q = \Delta U - W \quad (2.2.2)$$

此式也是热量的定义. 此式中热量的单位也取焦耳(J). 可以把(2.2.2)式改写为如下形式:

$$\Delta U = Q + W \quad (2.2.3)$$

这是热力学第一定律的数学表达式. 它的意义是,系统从初态 i 到终态 f ,不管经过什么过程,其内能的增量 $\Delta U = U_f - U_i$ 等于在过程中外界对系统所做的功 W 和系统从外界吸收的热量 Q 之和. 也就是说,在过程中通过做功和传热两种方式所传递的能量都转换成了系统的内能. 应该说明,(2.2.3)式中, ΔU , Q 和 W 都是可正可负的量, $\Delta U > 0$ 为系统内能增加, $\Delta U < 0$ 为系统内能减小; $Q > 0$ 为系统实际从外界吸收了热量, $Q < 0$ 为系统实际上是向外界放出了热量; $W > 0$ 为外界对系统做了正功, $W < 0$ 实际上是系统对外界做了正功.

应该强调指出,内能是态函数. 当系统初态 i 和终态 f 给定后,内能之差 $\Delta U = U_f - U_i$ 就已确定了,与系统由 i 到 f 所经历的过程无关;而功 W 和热量 Q

是与过程相关的量,系统由 i 到 f 所经历的过程不同, W 和 Q 的值一般不同,然而它们的和 $Q + W$ 却与过程无关,仅由初态 i 和终态 f 所决定.

(2.2.3)式所表述的热力学第一定律从内容上看,可以把热力学系统看作是一个(内)能库,它储存的能量(内能)随着做功和传热两种方式的输入或输出而变化.从微观角度看,内能是系统中分子热运动的动能、分子相互作用的热能以及分子内物质运动能量的总和.不过在热学中由于分子内部物质运动能量一般不发生变化,故把内能视为系统内分子热运动的动能和分子间的势能总和.如果系统内分子间的相互作用可以忽略(如理想气体系统),则系统的内能即为系统内分子热运动动能之和.

应用(2.2.3)式还须注意,式中初态和终态为平衡态,但初态到终态经历的过程,不管是准静态过程还是非平衡态过程,(2.2.3)式都是适用的.

(2.2.3)式是有限过程的热力学第一定律表达式,如果系统经历一个无限小的过程,内能的改变量为 dU ,外界所做的功为 $\bar{d}W$,系统从外界吸收的热量为 $\bar{d}Q$,则热力学第一定律表述为

$$dU = \bar{d}Q + \bar{d}W \quad (2.2.4)$$

此式为热力学第一定律微分形式, dU 是内能函数 U 的全微分,而 $\bar{d}Q$ 和 $\bar{d}W$ 为热量与功的微小量.

对于任意循环过程,由(2.2.4)式可得

$$\oint dU = \oint \bar{d}Q - \oint \bar{d}W$$

由于内能是态函数 $\oint dU = 0$, 所以

$$Q = \oint \bar{d}Q = \oint \bar{d}W = -W' = W' \quad (2.2.5)$$

$W' = -W$ 为系统对外界所做的功. 此式表明,循环过程中系统对外界所做的功 W' 等于系统从外界吸收的热量 Q . 想要制造一种机器不断往复循环地对外界做功,这机器就必须不断的从外界吸收热量,上节已经讨论过系统从外界吸收的热量实际上是传递的外界物体的一部分内能. 这就是说,这机器不断向外界做功是以不断消耗外界物体的内能为代价的. 从热力学第一定律的微分表达式看,即使是系统通过一个无限小过程对外界做无限小的功 $\bar{d}W' = -\bar{d}W = \bar{d}Q - dU$,也要以消耗以热量 $\bar{d}Q$ 形式传递来的外界物体内能和系统本身的 dU 内能为代价. 想要制造一种不消耗任何能量而能向外做功的所谓第一类永动机是不可能的. 因此,热力学第一定律又可以表述为:第一类永动机是不可能造成的.

2.3 热力学第一定律的应用

2.3.1 热容量与焓

对于气体、液体和各向同性的固体,在不考虑表面张力和没有外力场的情况下,它们的状态可以用 p, V, T 三个量中的任意两个作为状态参量来描述,这样的物体系统称为 p - V 系统. 我们先来讨论热力学第一定律在 p - V 系统中的应用.

对于 p - V 系统,2.1 节中讲过,在无限小的准静态过程中,外界对系统所做的微量功 $\bar{d}W = -pdV$,因此,热力学第一定律微分形式可表示为

$$\bar{d}Q = dU + pdV \quad (2.3.1)$$

对于(2.1.7)式定义的系统定容热容量

$$C_V = \left[\frac{\bar{d}Q}{dT} \right]_V$$

由(2.3.1)可知, $(\bar{d}Q)_V = (dU)_V$, 所以系统的定容热容量 C_V 与系统内能之间有关系

$$C_V = \left[\frac{\bar{d}Q}{dT} \right]_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \quad (2.3.2)$$

一般 p - V 系统的内能 U 是状态参量 T, V 的函数,所以 C_V 一般也是 T, V 的函数.

对于(2.1.8)式定义的系统定压热容量

$$C_p = \left[\frac{\bar{d}Q}{dT} \right]_p$$

由热力学第一定律(2.3.1)式可知, $(\bar{d}Q)_p = (dU + pdV)_p = [d(U + pV)]_p$, 引出一个新的物理量 H , 其定义为

$$H = U + pV \quad (2.3.3)$$

H 这个物理量称为焓. 由于内能 U 和体积 V 都是广延量,所以焓是个广延量,即一个系统的焓等于系统各部分焓的和. 由于 U, pV 都是由系统状态所决定的量,所以它们的和构成的物理量焓也是态函数. 引出物理量焓后,则在定压元过程中,系统从外界吸收的微量热量 $(\bar{d}Q)_p = (dH)_p$. 因此,系统的定压热容量与系统焓之间有关系

$$C_p = \left[\frac{\bar{d}Q}{dT} \right]_p = \frac{(dH)_p}{dT} = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p \quad (2.3.4)$$

由于地球上的物体一般都处在恒定的大气压下,所以很多物态变化和化学反应都是在定压条件下进行的.同时,在实际应用中,由于定压条件容易实现,所以,焓和定压热容量比内能和定容热容量更有实用价值. p - V 系统的状态函数焓 H 一般可表示为 p , T 的函数, $H = H(T, p)$,所以一般定压热容量 C_p 是 T , p 的函数.系统在定压条件下从外界吸收的热量 Q_p 为

$$Q_p = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \int_{T_i}^{T_f} (dH)_p = H_p(T_f) - H_p(T_i) = (\Delta H)_p \quad (2.3.5)$$

所以,通常计算定压条件下系统从温度 T_i 到温度 T_f 吸收的热量 Q_p ,只需计算两温度对应的焓值之差即可.实际上,对于一些常用的重要物质,在不同温度和压强下的焓值数据已经制成了图表可供直接查阅.当然所给出的焓值是相对某参考状态(焓值定为0)的焓值.表2.1给出单位质量的铜在1 atm下不同温度的焓值表,参考状态为1 atm和0 K.

表 2.1 铜的焓值表(1 atm 下)

T/K	$h/(J/kg)$	T/K	$h/(J/kg)$
10	24	120	16100
20	34	140	22100
30	195	160	28500
40	610	180	35300
50	1400	200	42400
60	2580	220	49600
70	4130	240	56900
80	6020	260	64400
90	8220	280	72000
100	10600	300	79600

例 2.3 常利用正常沸点很低的液氦和液氮的汽化潜热将室温下的物体降至很低温度.液氦的正常沸点(即1 atm下的沸点)为4.2 K,其汽化潜热 $L_{He} = 2.6 \text{ kJ/L}$;液氮的正常沸点为77 K,汽化潜热 $L_{N_2} = 161 \text{ kJ/L}$.但一升液氦的价格远远贵于一升液氮的价格.为将2 kg铜在1 atm下从300 K冷却到10 K,又要花费较少,需要消耗多少升液氦和液氮?

解 从表2.1中查出铜在1 atm和300 K状态下单位质量的焓值 $h_{1 \text{ atm}}(300 \text{ K}) = 79.6 \text{ kJ/kg}$,铜在1 atm和10 K状态下单位质量的焓值 $h_{1 \text{ atm}}(10 \text{ K}) = 2.4 \times 10^{-3} \text{ kJ/kg}$.由(2.3.5)式可求出2 kg铜从300 K温度降至10 K需吸收的热量为

$$Q_p = H_{1 \text{ atm}}(10 \text{ K}) - H_{1 \text{ atm}}(300 \text{ K})$$

$$\begin{aligned}
 &= m[h_{\text{latm}}(10\text{K}) - h_{\text{latm}}(300\text{K})] \\
 &= 2 \times (2.4 \times 10^{-3} - 79.6) \text{kJ} \approx -159.2 \text{kJ}
 \end{aligned}$$

若全用液氮冷却需消耗液氮为

$$M_{\text{He}} = Q_p / L_{\text{He}} = 159.2 / 2.6 = 61.20 \text{L}$$

上面 Q_p 的数值为负值表示冷却过程铜向外放热。消耗 61.20L 液氮全用液氮冷却铜花费会太高,但又不能全用液氮去冷却,因液氮正常沸点为 77K,高于需要冷却到的低温 10K。为此,可先将铜从 300K 用液氮冷却到 80K,再用液氮将铜从 80K 冷却到 10K。将铜从 300K 冷却到 80K 需要液氮为

$$M_{\text{N}_2} = \frac{m[h_{\text{latm}}(300\text{K}) - h_{\text{latm}}(80\text{K})]}{L_{\text{N}_2}}$$

从表 2.1 查出铜的 $h_{\text{latm}}(300\text{K})$ 和 $h_{\text{latm}}(80\text{K})$ 值,并将 $m = 2\text{kg}$ 和 L_{N_2} 的值代入上式,得需要液氮为

$$M_{\text{N}_2} = 0.91 \text{L}$$

然后,再用液氮将铜从 80K 冷却到 10K,则需消耗液氮为

$$M_{\text{He}} = \frac{m[h_{\text{latm}}(80\text{K}) - h_{\text{latm}}(10\text{K})]}{L_{\text{He}}}$$

从表 2.1 中查出铜的 $h_{\text{latm}}(80\text{K})$ 和 $h_{\text{latm}}(10\text{K})$ 值,并同 L_{He} 值和 $m = 2\text{kg}$ 值一起代入上式,可得需消耗的液氮为

$$M_{\text{He}} = 4.6 \text{L}$$

2.3.2 理想气体的内能与焓

设想有一由刚性材料制成的连通容器,连通容器两部分容器中间有一阀门开关。将连通器左边 A 容器内充以气体,右边容器 B 内为真空。然后将此连通容器放入由绝热材料制成的水槽的水中,将阀门打开,左边容器 A 内的气体将不受阻碍地向右边真空容器 B 内膨胀,这种不受任何阻碍的气体膨胀称为自由膨胀。如果气体经自由膨胀过程之后,水温没有变化,说明气体在自由膨胀过程中也没与水进行热量交换,这一过程是绝热自由膨胀过程。气体在这连通容器(见图 2.9)内绝热自由膨胀过程中,既没有被外界做功也不与外界传热,所以由热力学第一定律可知,气体系统的内能不发生变化,即

$$\Delta U = 0$$

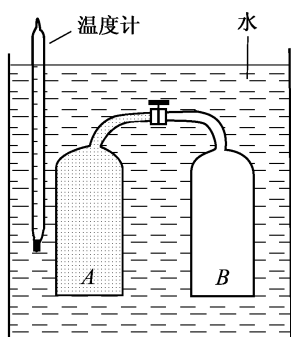


图 2.9

设气体内能是状态参量 T, V 的函数, 在绝热自由膨胀的一个元过程中, 内能的无限小变化量是参量 T, V 的全微分, 即

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T dV$$

由于绝热自由膨胀过程中内能不变 ($dU = 0$), 气体在绝热自由膨胀中温度也没变化 ($dT = 0$), 则由上式可得

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = 0$$

即内能 U 与 V 无关, 只是温度 T 的函数. 同理, 若选 T, p 作状态参量, 则内能 U 是 T 和 p 的函数, 则

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T dp$$

由于气体在绝热自由膨胀过程中气体的内能 U 和温度 T 都没有变化, 则有

$$\left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T = 0$$

即内能与压强 p 无关, 只是温度 T 的函数. 因此, 通过测量气体在自由膨胀过程中水槽中水的温度是否变化, 可以判断气体的内能 U 是否与 p 或 V 有关.

1845 年, 焦耳曾用图 2.9 所示的实验装置测量气体在自由膨胀过程后水温是否发生变化来判断气体的内能是否只是温度 T 的函数, 与 V 和 p 无关. 焦耳通过精度为 0.01°C 的温度计, 观察气体自由膨胀前后水温的变化, 结果发现水温没有变化, 说明气体在绝热自由膨胀过程中温度不变, 气体的内能 U 与压强 p 和体积 V 无关, 气体内能只是温度 T 的函数, 即

$$U = U(T) \quad (2.3.6)$$

此式称为焦耳定律.

对于分子相互作用不能忽略的实际气体来说, 气体的内能与体积无关是难以理解的. 因为从微观角度看, 气体的内能是由分子热运动的动能和分子间相互作用势能之和构成的, 而气体分子热运动的动能只是温度的函数 (这将在第 4 章讨论), 气体体积 V 变化, 分子间的平均距离会跟着变化, 因而分子间的相互作用势能也会变化, 因而气体的内能除与温度有关, 还应该与气体体积 (或压强) 有关. 只有对于分子间平均距离远大于分子本身线度, 而且分子间的相互作用已可忽略的理想气体来说, 内能只是温度 T 的函数, 与体积 V (或压强 p) 无关的焦耳定律才

能成立. 实际上, 从热学宏观理论来看, 理想气体的定义就应该是: 严格遵守状态方程 $pV = \nu RT$ 和焦耳定律 $U = U(T)$ 的气体称为理想气体. 因为, 同时严格满足这两个条件的气体, 不仅满足玻意耳定律、阿伏伽德罗定律和理想气体温标的条件, 而且借用热力学第二定律还可以证明理想气体温标和热力学温标是一致的. 压强趋于零的气体的共同极限性质都被这两个条件集中反映了.

总之, 焦耳实验及其得出的焦耳定律对理想气体来说, 作为理想气体的定义条件是被认为严格成立的. 对于实际气体来说, 它的成立不仅在道理上无法接受, 而且实验本身也存在问题. 首先焦耳实验是根据水槽中水的温度在气体自由膨胀前后有无变化来判定绝热自由膨胀前后气体的温度是否变化. 由于水和水槽的热容量比自由膨胀的气体热容量大得多, 即使 A 容器的气体自由膨胀前后温度有点变化, 这变化也不足以引起水槽内的水温发生可以察觉到的变化. 所以连焦耳本人后来也怀疑用此实验来判断实际气体内能与体积无关的可靠性. 因此他与汤姆孙于 1852 年又用另外的方法研究气体的内能与体积的关系. 关于焦耳-汤姆孙的实验我们稍后再作讨论.

根据上面的讨论, 理想气体的内能只是温度 T 的函数, 与体积(或压强)无关. 又由于理想气体的状态方程 $pV = \nu RT$, 即 pV 也只是温度 T 的函数, 所以理想气体的焓 $H = U(T) + pV$ 也只是温度 T 的函数

$$H = H(T) \quad (2.3.7)$$

由于理想气体的内能与焓只是温度 T 的函数, 所以由(2.3.2)式和(2.3.4)式给出的定容和定压热容量, 对理想气体来说勿需再用偏微商表示, 可以写成

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad (2.3.8)$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.3.9)$$

根据焓的定义和理想气体状态方程, 对于理想气体的定压热容量 C_p 和定容热量 C_v 之间有关系

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d}{dT}(U + pV) = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} = C_v + \nu R \quad (2.3.10)$$

此式表明, 理想气体的定压热容量总是大于定容热容量. 对于理想气体来说, C_p 比 C_v 大 νR . 这是由于当气体在定容条件下加热时, 不对外做功, 气体吸收的全部热量都被用来增加气体内能使其温度升高, 然而在定压加热时, 因气体膨胀需对外做功, 吸收的热量只有部分被用来增加内能使其温度升高, 所以定压条件下使气体温度升高一度所需的热量要比定容条件下大. 对于固体, 因其热膨胀很小, 定压条件下

加热时对外做功很小, 所以对于固体 C_p 和 C_V 近似相等.

对于 1mol 理想气体, 由 (2.3.10) 式可得, 定压摩尔热容量 $C_{p,m}$ 与定容摩尔热容量 $C_{V,m}$ 之差为

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (2.3.11)$$

定压热容量与定容热容量之比, 也即定压摩尔热容与定容摩尔热容之比 γ 也是一常用的重要量.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad (2.3.12)$$

称为热容比或比热比. 稍后可以看到气体的比热比 γ 是可以通过实验测量出来的. 一般要精确测量定容热容 C_V 是比较困难的, 因为在加热过程中很难保持系统的体积 V 不变, 所以常通过 γ 和定压热容量 C_p 来推算出 C_V . 由于 $C_p = \gamma C_V$ 和 (2.3.10) 式, 可得理想气体的定容热容量 C_V 为

$$C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \quad (2.3.13)$$

表 2.2 给出了一些气体在通常条件下的定压摩尔热容、定容摩尔热容及其 γ 值. 从这些数值中可以看出, 通常条件的各种气体的 $(C_{p,m} - C_{V,m})$ 值与 (2.3.11)

表 2.2 气体的摩尔热容

气体	分子量	$C_{p,m} / (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	$C_{V,m} / (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	$(C_{p,m} - C_{V,m}) / (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	γ
He	4.003	20.95	12.57	8.38	1.66
Ar	39.94	20.57	12.38	8.19	1.67
H ₂	2.016	28.87	20.50	8.37	1.41
N ₂	28.02	29.08	20.76	8.32	1.40
O ₂	32.00	29.34	20.90	8.44	1.40
空气	28.97	29.08	20.80	8.28	1.40
CO	28.01	29.21	20.87	8.34	1.40
CO ₂	44.01	27.23	28.74	8.49	1.30
H ₂ O	18.02	33.64	25.35	8.29	1.33
C ₂ H ₂	26.04	44.58	36.30	8.28	1.23
CH ₄	16.04	35.72	27.06	8.66	1.32
C ₂ H ₆	30.07	53.13	44.95	8.18	1.18
C ₃ H ₈	44.09	74.60	66.44	8.16	1.12
C ₄ H ₁₀	58.12	102.17	94.15	8.01	1.09

式给出的理想气体的 $C_{p,m} - C_{v,m} = R = 8.31\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{k})$ 很接近, 而 γ 值是随气体分子的复杂性而减小. 对于单原子分子气体, $\gamma \approx 1.67$; 对双原子分子气体 $\gamma \approx 1.40$; 对多原子分子气体 $\gamma \approx 1.33$.

对于理想气体, 由于 $dU = C_v dT$, 其热力学第一定律的微分表达式又可写成

$$\bar{d}Q = C_v dT + p dV \quad (2.3.14)$$

考虑到理想气体的 $C_v = C_p - \nu R$, 且由理想气体的状态方程可知 $\nu R dT = p dV + V dp$, 所以理想气体的热力学第一定律的微分形式又可表示为

$$\bar{d}Q = C_p dT - V dp \quad (2.3.15)$$

例 2.4 某种理想气体的定容摩尔热容量 $C_{v,m} = 3R$, 该理想气体从初态 a 沿 p - V 图上 ab 直线经过一准静态过程到终态 b (见图 2.10). 求该理想气体在该过程中的摩尔热容量.

解 理想气体经过的准静态过程方程为

$$\frac{p}{V} = \tan \theta (\text{恒量})$$

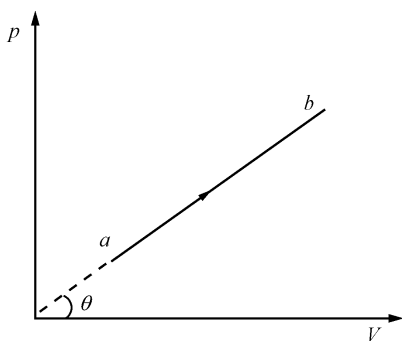


图 2.10

设该过程的摩尔热容为 C_m , 则 1mol 理想气体在该过程中的一个元过程的热力学第一定律微分公式为

$$C_m dT = C_{v,m} dT + p dV$$

$$C_m = C_{v,m} + p \frac{dV}{dT}$$

由于 $pV = RT$, 而 $p = V \cdot \tan \theta$, 可得

$$V^2 = \frac{RT}{\tan \theta}$$

对此式微分并整理可得

$$\frac{dV}{dT} = \frac{R}{2 \tan \theta} \frac{1}{V} = \frac{R}{2p}$$

将此式代入上面的 C_m 表达式, 可得

$$C_m = C_{v,m} + \frac{R}{2} = 3R + \frac{R}{2} = \frac{7}{2} R$$

2.3.3 理想气体准静态绝热过程与 γ 的测量

前面已经讨论过,理想气体是状态方程为 $PV = \nu RT$ 并遵守焦耳定律 $U = U(T)$ 的气体. 理想气体的任何准静态过程的热力学第一定律微分形式 $dQ = dU + pdV$ 可表示成如下两种形式:

$$dQ = C_v dT + pdV$$

$$dQ = C_p dT - Vdp$$

对准静态绝热过程, $dQ = 0$, 故有

$$pdV = -C_v dT$$

$$Vdp = C_p dT$$

两式相除并整理, 可得

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

这里 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ 为热容比. 对于理想气体来说, 由于 U 和 H 只是温度 T 的函数,

$C_p = \frac{dH}{dT}$ 和 $C_v = \frac{dU}{dT}$ 也只是温度的函数, 因而 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ 也应只是温度的函数, 与 p ,

V 无关. 事实上, 对一定理想气体来说, γ 在很宽的温度范围内近似为常数, 在通常温度范围内 γ 的值决定于气体分子内原子数, 这在表 2.2 中给出气体摩尔热容实验值中已可看出. 取 γ 为常数, 通过对上式积分, 可得出理想气体绝热过程的过程方程为

$$pV^\gamma = C_1 \quad (2.3.16)$$

利用理想气体状态方程, 绝热过程方程还可表示成下面两种形式:

$$TV^{\gamma-1} = C_2 \quad (2.3.17)$$

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3 \quad (2.3.18)$$

上三式中, C_1, C_2, C_3 都是常数. (2.3.16) 式称为泊松(Poisson)方程.

根据泊松方程, 在 p - V 图上画理想气体绝热过程曲线时, 曲线的斜率为

$$\left[\frac{dp}{dV} \right]_s = -\gamma \frac{p}{V} \quad (2.3.19)$$

这里下标 s 表示绝热过程. 而等温过程方程即玻意耳定律, $pV = C$, 其 p - V 图上

等温曲线斜率为

$$\left[\frac{dp}{dV} \right]_T = - \frac{p}{V}$$

同绝热曲线斜率(2.3.19)比较,因 $\gamma > 1$,所以绝热曲线斜率大于等温曲线斜率,因此,绝热曲线比等温曲线更陡.

由(2.3.13)式可以知道,理想气体的定容热容量和定压热容量是由热容比 γ 决定的,它们与 γ 的关系

$$C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \gamma C_V = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \nu R$$

理想气体的摩尔定容、定压热容 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 与 γ 关系分别为

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{\nu} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (2.3.20)$$

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{\nu} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad (2.3.21)$$

如果理想气体的 γ 在通常温度范围内为常数且可以从实验中测出,则定容与定压热量 C_V 和 C_p 即可求得,从而理想气体的内能 U 和焓 H 可以分别由(2.3.8)和(2.3.9)式积分求得

$$U(T) = U(T_0) + C_V(T - T_0) \quad (2.3.22)$$

$$H(T) = H(T_0) + C_p(T - T_0) \quad (2.3.23)$$

T_0 , $U(T_0)$ 和 $H(T_0)$ 分别为理想气体在初态的温度、内能和焓值.

1929年,洛夏德(Rüchardt)利用力学简谐振动的原理设计了一种测量 γ 的方法.洛夏德测 γ 的实验装置如图 2.11 所示.一个体积为 V 的大瓶内装上气体,一根内径均匀、横截面为 A 的玻璃管通过瓶塞插入瓶内,一质量为 m 、横截面也为 A 的金属小球能很紧密与玻璃管内壁接触地放入玻璃管内,使大瓶内气体不能通过玻璃管跑出来.小球在玻璃管内处于平衡位置时,小球受瓶内气体的压力应等于外面大气对小球压力和小球的重力之和,即

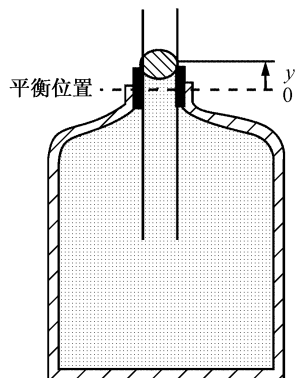


图 2.11

$$pA = p_0 A + mg$$

或

$$p = p_0 + \frac{mg}{A} \quad (2.3.24)$$

这里 p 为瓶内气体压强, p_0 为大气压强, g 为重力加速度常数. 现使小球向上偏离平衡位置一小位移 y , 则瓶内气体体积将产生一很小改变量 $dV = yA$, 因而瓶内气体压强将引起一很小改变量 dp , 这时小球将受一非零的很小向下合力 $f = Adp$. 如果小球发生小位移 y 的过程很快, 在这过程中瓶内气体来不及与外界交换热量, 则 dV, dp 的变化过程可视为绝热过程, 因而由泊松方程可得到 dp, dV 间有下面关系:

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

或

$$dp = -\gamma p \frac{dV}{V}$$

将此式代入小球所受的合力 $f = Adp$, 并注意 $dV = Ay$, 可得

$$f = -\gamma p A \frac{dV}{V} = -\gamma A^2 \frac{p}{V} y \quad (2.3.25)$$

小球受的力 f 是与位移 y 成正比、方向与位移方向相反的准弹性力, 在这准弹性力作用下, 小球将在其平衡位置上、下作谐振动, 谐振动周期 T 显然为

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma p A^2}} \quad (2.3.26)$$

故 γ 为

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 p T^2}$$

小球的质量 m , 小球处于平衡位置时瓶内气体体积 V 的压强 p , 以及小球的横截面 A , 都是事先知道和由(2.3.24)式求出的, 只要测得小球振动的周期 T 即可求得 γ 值.

例 2.5 理想气体等温过程的过程方程为 $pV = C$, 绝热过程的过程方程为 $pV^\gamma = C$, 等压过程的过程方程为 $pV^0 = C$, 等容过程曲线在 $p-V$ 图上为平行 p 轴的直线, 其斜率为 ∞ , 所以等容过程的过程方程可表示为 $pV^\infty = C$. 对于不是以上这些典型过程的一般过程的过程方程可表示为 $pV^n = C$, 这称为多方过程, n 称

为多方指数. 试求多方过程的摩尔热容 C_n .

解 根据热力学第一定律, 对 1 mol 理想气体的多方过程有

$$dQ_n = C_n dT = C_{V,m} dT + p dV$$

或

$$C_n = C_{V,m} + p \left[\frac{dV}{dT} \right]_n$$

由多方过程的过程方程 $pV^n = C$ 和状态方程 $pV = RT$, 可解得

$$\left[\frac{dV}{dT} \right]_n = - \frac{1}{(n-1)} \frac{V}{T}$$

代入上面 C_n 公式得

$$C_n = C_{V,m} - \frac{1}{(n-1)} \frac{pV}{T} = C_{V,m} - \frac{R}{(n-1)} \quad (2.3.27)$$

2.3.4 多孔塞实验与焦耳-汤姆孙效应

在 2.3.2 节中曾讲过, 焦耳曾用绝热自由膨胀实验来研究气体的内能与气体的体积或压强的关系, 结果由于水与水槽热容量太大, 而气体自由膨胀前后的温度变化又可能很小, 因此实验无法对实际气体得出确切结论. 为进一步研究气体膨胀后温度的变化, 从而提供实际气体的内能不仅与温度而且也与体积或压强有关的证据, 1852 年, 焦耳与汤姆孙一起设计了一个新实验——**多孔塞实验**, 并由此实验发现了有很大使用价值的**焦耳-汤姆孙效应**, 简称**焦-汤效应**. 焦-汤实验的示意图如图 2.12 所示. 图中有一个用不导热材料做成的管子, 管子中间有一多孔塞(如棉絮一类东西)或节流阀, 多孔塞

两边各有一个可无摩擦活动的活塞 A 和 B. 开始在活塞 A 和多孔塞之间充有压强为 p_1 体积为 V_1 温度为 T_1 的气体, 而活塞 B 紧贴多孔塞. 实验时以外压强 p_1 推动活塞 A 向右缓慢移动使气体经过多孔塞流向压强较小的多孔塞右边区域, 并给活塞 B 以向左的较低外压强 p_2 并让 B 也缓慢向右移动, 以维持流过多孔塞的气体压强为较低的 p_2 . 由于多孔塞对气体的较大阻滞作用, 从而能够在多孔塞两边维持一定压强差, 使气体从原来的压强 p_1 绝热地经多孔塞后降为压强 p_2 . 气体从温度为 T_1 、体积为 V_1 、压强为 p_1 的高压状态缓慢绝热地经过多孔塞后, 使

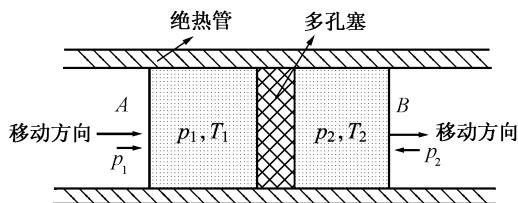


图 2.12

气体压强降为 p_2 、体积膨胀为 V_2 的过程,称为绝热节流过程.因为这节流过程是在对外绝热的管内进行的,所以这节流过程也是绝热的,根据热力学第一定律,且注意到节流过程外界对这气体做的功 $W = p_1 V_1 - p_2 V_2$,则有

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

即

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

或

$$H_1 = H_2 \tag{2.3.28}$$

这就是说,气体经过绝热节流过程前后焓值不变.

实验发现,节流膨胀后气体的温度会发生变化.在节流过程中,气体的温度随压强的变化现象,叫做焦耳-汤姆孙效应.气体在节流膨胀过程中,温度 T 随压强 p 的变化率 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 叫焦耳-汤姆孙系数,若以 α_i 表示,则有

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2.3.29}$$

式中脚标 H 表示在焓值不变下求导.

为了研究气体在节流过程之后温度的变化,通常选择 p, T 作为状态参量,在

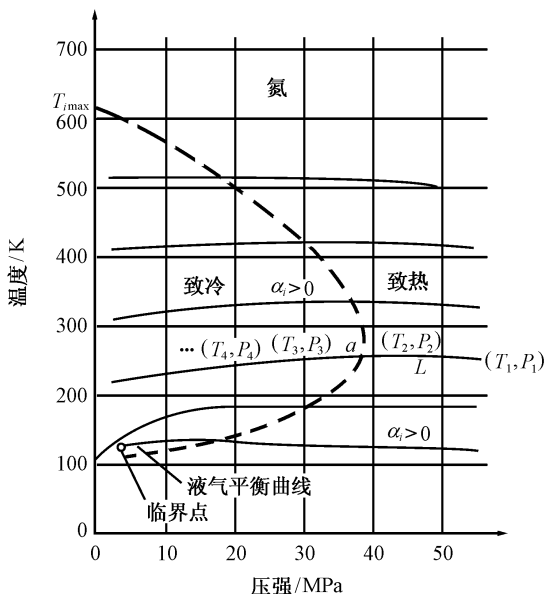


图 2.13

$T-p$ 图上作出等焓线,根据节流前后的压强差,可由等焓线上直接得到温度的变化.等焓线是可以经过节流实验得出的,步骤如下:以 p_1 和 T_1 分别表示气体节流前的初态的温度和压强,气体状态对应的焓值为 $H(p_1, T_1)$,让气体分别节流后压强降到 p_2 并测得其温度为 T_2 的终态 (p_2, T_2) ;压强降至 p_3 并测得温度为 T_3 的终态 (p_3, T_3) ……在 $T-p$ 图上画出初态 (p_1, T_1) 点和各个终态点 $(p_2, T_2), (p_3, T_3), \dots$,然后连接初态和各终态点构成一条 L 曲线(见图 2.13,这是以氮气为例作的等焓曲线).此曲线就是焓值为 $H(p_1, T_1)$

的等焓曲线。改变气体节流前初态的 p_1 , T_1 值,按上述实验步骤又可得到不同焓值的另一条等焓曲线。这样,可以在 $T-p$ 图上作出一系列等焓曲线(见图 2.13 中一组实曲线)。从节流前初态 (p_1, T_1) 沿着等焓线 L 看,等焓线上有一最高点 a ,称为反转点。从初态 (p_1, T_1) 节流膨胀到某一终态导致的气体温度变化,就可以从等焓线上直接读出来。等焓线上任一点的斜率就是焦-汤系数 α_i 。应该注意,实际节流过程是不可逆的非准静态过程,实际的节流过程也不是沿着等焓线进行的。把各条等焓线上的反转点连接起来,形成 $T-p$ 图上一条曲线(见图 2.13 上的虚线曲线),此曲线称为反转曲线。显然反转曲线内侧区域里, $\alpha_i > 0$, 产生正的焦-汤效应,即节流降压膨胀后,气体降温;反转曲线的外侧区域里, $\alpha_i < 0$, 产生负的焦-汤效应,即节流膨胀后气体升温。反转曲线与温度轴的上交点的温度,称为最大反转温度 $T_{i\max}$ 。如果气体节流前的温度高于 $T_{i\max}$, 不管将气体节流后终态压强降至多小,也不会使气体通过节流膨胀降温。因此,要想通过节流膨胀的办法使气体降温,就必须使节流前气体温度低于其最大反转温度 $T_{i\max}$ 。表 2.3 列出了几种气体的最大反转温度值。从表中可以看出,对氮、氧、空气等,在常温下即可节流膨胀降温,但对氢、氦等气体,常温下节流膨胀,温度不仅不会降低,反而会升高。所以要用节流膨胀使氢气降温最后液化,必须先用液氮使氢气预冷到它的最大反转温度以下。同样,要想节流膨胀液化氦,也必须先用液态氢去预冷它。使节流膨胀前的气体温度小于气体的最大反转温度,这是能使气体通过节流膨胀降温的条件之一。要实现节流膨胀降温,还要求节流膨胀前气体压强不能太大,从图 2.13 可看到,节流前的气体状态 (T, p) 点必须在 $\alpha_i > 0$ 的区域内,即所谓在制冷区域里。对于低压高温气体,由于它与理想气体很接近,其等焓线几乎是水平线,其斜率(即焦-汤系数)几乎为零,节流膨胀后其温度几乎不变。

表 2.3 几种气体的最大反转温度

气体	$T_{i\max}/K$	气体	$T_{i\max}/K$
空气	659	H ₂	200
O ₂	764	⁴ He	43
N ₂	621		

为什么实际气体随着节流膨胀后压强的变化会出现温度的改变呢?或者说,为什么会出现焦-汤效应呢?回答这个问题只需讨论焦-汤系数 α_i 为什么会出现大于零的制冷区和小于零的所谓制热区即可。为此,我们从焦-汤系数 α_i 讨论起。由于实际气体的焓 H 是状态参量 p, T 的函数,所以 H 的全微分有

$$dH = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial H}{\partial p} \right]_T dp$$

在焓不变条件下,由 $dH=0$ 可得

$$\begin{aligned}\alpha_i &= \left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_H = - \left[\frac{\partial H}{\partial p} \right]_T \left/ \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p \right. \\ &= - \frac{1}{C_p} \left[\left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T \right]\end{aligned}\quad (2.3.30)$$

对于理想气体,由于焦耳定律 $U = U(T)$ 和理想气体状态方程 $(pV) = \nu RT$ 只是温度 T 的函数,所以 $\left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T = 0$, $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T = 0$, 因而理想气体的焦-汤系数 $\alpha_i = 0$, 不会有焦-汤效应发生.

对于实际气体,焦耳定律与理想气体状态方程都是不成立的. 实际气体的内能 U 应该由分子热运动的动能 E_k 和分子间的势能 E_p 两部分组成,即 $U = E_k + E_p$. 在第4章中我们将会讨论分子热运动的动能 E_k 只是由温度来决定的,而与 p 或 V 无关. 而分子间的势能 E_p 是与分子间的距离有关的. 当气体膨胀体积增大压强减小时,分子间的平均距离增大, E_p 也会改变,因而内能也会变化的. 因此, $\left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial E_k}{\partial p} \right]_T + \left[\frac{\partial E_p}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial E_p}{\partial p} \right]_T$ 对实际气体一般不等于零. 在压强较低(譬如在图 2.13 中的制冷区)时,由于分子间的平均距离大于分子间的平衡距离,分子间的势能 E_p 为负的引力势能,随压强的增大,分子间平均距离减小, E_p 的绝对值增大,即 E_p 减小,所以这种情况下, $\left[\frac{\partial E_p}{\partial p} \right]_T < 0$; 反之,当气体节流前压强较大(譬如在图 2.13 的反转曲线外侧)时,分子间平均距离小于分子间的平衡距离,这时分子间势能为正的斥力势能,随着 p 的增加,分子间平均距离减小,势能 E_p 增大,所以这种情况下, $\left[\frac{\partial E_p}{\partial p} \right]_T > 0$.

至于(2.3.30)式中 $\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T$ 项的分析,我们以遵守范德瓦耳斯状态方程的 1 mol 实际气体为例来研究一下. 由范德瓦耳斯方程

$$\left[p + \frac{a}{v^2} \right] (v - b) = RT$$

可得

$$(pv) = RT + bp - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2}$$

忽略二级小量项 $\frac{ab}{v^2}$, 得

$$(pv) = RT + bp - \frac{a}{v} \quad (2.3.31)$$

我们知道范氏方程中 $\frac{a}{v}$ 项是分子间的引力作用出现的修正项,如果分子间的作用主要是斥力起作用,则可视为 $a \approx 0$;反之,范氏方程出现的修正项 b 是由于分子间斥力作用引起的,如果分子间的作用主要是引力起作用,则可视为 $b \approx 0$. 当节流前气体压强较低在反转曲线内侧时,分子间平均距离大于分子平衡距离,分子间的作用主要是引力作用,故 $b \approx 0$. 这时 $(pv) = RT - \frac{a}{v}$. 当温度不变 p 增大时, v 将减小, (pv) 也减小,所以这种情况下 $\left[\frac{\partial (pv)}{\partial p} \right]_T < 0$. 加上上面分析的这种情况下, $\left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial E_p}{\partial p} \right]_T < 0$,可以从(2.3.30)式中看出,在节流前气体在压强较低的反转曲线内侧区域里时,焦-汤系数 α_i 应该是大于0. 当气体在节流前处于压强较大的反转曲线外侧区域里时,气体分子间的平均距离小于分子间的平衡距离,分子间的作用为斥力作用,这时可视为 $a \approx 0$. (2.3.31)式变为 $(pv) = RT + bp$. 当温度不变压强 p 增大时, (pv) 跟着增大,所以这种情况下应该有 $\left[\frac{\partial (pv)}{\partial p} \right]_T > 0$. 加上上面分析的这种情况下有 $\left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial E_p}{\partial p} \right]_T > 0$,可以从(2.3.30)式中看出,在节流前气体处于压强较大的反转曲线外侧这种情况下,焦-汤系数 α_i 应该是小于0. 显然,反转曲线正是焦-汤系数 $\alpha_i = 0$ 的曲线.

如果实际气体的状态方程可以从实验中求得,我们也可以求得反转曲线方程和气体的最大反转温度 $T_{i\max}$. 下面我们以范德瓦耳斯方程作为实际气体的状态方程来讨论一下这个问题^①.

将(2.3.30)式改写成

$$\begin{aligned} \alpha_i &= -\frac{1}{C_p} \left[\left[\frac{\partial U}{\partial p} \right]_T + V + p \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \right] \\ &= -\frac{1}{C_p} \left[\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T + V + p \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \right] \end{aligned}$$

在3.2节中我们将会看到,对 p - V 系统其内能 U 与体积之间有一普遍关系

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V - p$$

将此式代入上式,可得

^① 对范德瓦耳斯气体的讨论可以不讲,留给学生阅读.

$$\alpha_i = -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V \right] \quad (2.3.32)$$

对于 1 mol 范德瓦耳斯气体,由其状态方程可得

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$$

所以有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{(v-b)}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} = \left[\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} \right]^{-1}$$

将此二式代入(2.3.32)式,得

$$\alpha_i = \frac{RTbv^3 - 2av(v-b)^2}{C_p [2a(v-b)^2 - RTv^3]} \quad (2.3.33)$$

反转曲线是 $\alpha_i = 0$ 的曲线,令 $\alpha_i = 0$,可解得反转曲线方程为

$$T = \frac{2a(v-b)^2}{Rbv^2} \quad (2.3.34)$$

将此式与范德瓦耳斯方程联立消去 v ,可以得出由 T 和 p 表示的反转曲线方程. 最大反转温度是压强很小时的反转曲线上端点对应的温度,这时 $(v-b) \approx v$,所以由(2.3.34)式可得范德瓦耳斯气体的最大反转温度为

$$T_{i \max} = \frac{2a}{Rb} \quad (2.3.35)$$

由于范德瓦耳斯方程对实际气体的近似性,上述所得结果与实验比较还是有一定出入的,但它们的大致趋势是一致的.

对于多孔塞实验和焦-汤效应的讨论,虽然不是直接去证明实际气体的内能不仅与温度有关而且与压强或体积也有关,但是要去解释它,必须承认实际气体的内能同时与温度和压强(或体积)都有关,焦耳定律对实际气体是不成立的. 这从一个侧面说明了实际气体的内能应是温度和压强(或体积)的函数. 讨论焦-汤效应的更重要原因是,通过节流膨胀使气体降温是一种获得低温的基本方法. 大家知道,物质在低温下出现许多在常温下没有的特性,像超导电性、超流动性、量子霍尔效应等等. 另外,要研究物质被其分子热运动所掩盖的物理特性,如半导体深能级的情况、精细光谱结构等以及超导技术的应用,都必须有低温条件. 要获得低温就

是要使沸点很低的气体(如氢、氦)液化. 要液化常温下的气体,当然就要使气体降温. 使气体降温的基本方法有两种,一种就是我们上面讨论的,利用焦-汤效应通过节流膨胀使气体降温. 1895年,林德(Linde)首先利用这种方法使空气降温液化. 另一种方法是使气体绝热膨胀降温. 气体在绝热膨胀过程中,不从外界吸收热量反而要对外做功,对外做功要消耗内能,使内能减小,同时,膨胀过程中内能中的势能部分还要消耗热运动的部分动能而增大,这样,气体的温度自然要下降. 1902年,克洛德(Claude)首先用绝热膨胀的方法使气体降温液化.

2.3.5 循环过程与热机效率

一个热力学系统从某状态出发,经过一系列状态变化过程之后,又回到了原来状态,这种过程称为循环过程. 前面已经谈过, p - V 系统的一个准静态循环过程,在 p - V 图上其过程曲线是一个闭合曲线. 从热力学第一定律看,一个循环过程循环一周之后又回到了系统原来状态,因此,循环过程循环一周,作为态函数的内能 U 的变化量 ΔU 应为零. 所以,任何循环过程在循环一周的过程中,外界对系统所做的功 W 和系统从外界吸收的热量 Q 按热力学第一定律应满足关系 $Q + W = 0$,或者 $-W = W' = Q$,这里 $W' = -W$ 为在循环一周过程中系统对外界所做的功. 总之,任何循环过程在一周循环过程中均满足关系

$$W' = Q \quad (2.3.36)$$

循环过程在循环一周的过程中,系统对外界所做的功等于系统从外界吸收的热量. 这里需指出,循环过程在循环一周的过程中系统对外界所做的功 W' 是系统在组成循环过程的每一段过程对外界所做的功的代数和,即 $W' = \sum W'_i$, W'_i 为系统在第 i 段过程中对外界所做的功. 同样,一周循环过程中系统从外界吸收的热量 Q 是系统在组成循环过程的每一段过程中从外界吸收的热量的代数和,即 $Q = \sum Q_i$, Q_i 为系统在第 i 段过程中从外界吸收的热量. 在2.1节中曾讨论过,准静态循环过程在 p - V 图上的闭合过程曲线所围的面积,与循环过程循环一周外界对系统所做的功有关. 如果循环为顺时针方向循环(称为正循环),外界对系统所做的功等于负的面积值,或者说,系统对外界所做的功 W' 等于这面积值;如果循环为逆时针方向循环(称为逆循环),外界对系统所做的功等于该面积值,或者说,系统对外界所做的功等于负的该面积值. 实际上,逆循环过程中外界对系统所做的功值和系统向外界释放的热量值相等,并都等于过程闭合曲线所围的面积值.

研究循环过程的热力学特性,对于了解热机的工作原理和提高热机效率是很重要的. 通常所说的热机,是通过一个物质系统(称为工作物质系统)从高温物体

(称为高温热源)吸收热量,系统将吸收的热量中的一部分转化为对外界所做的功,将其余部分传递给低温物体(称为低温热源)而恢复原状态,然后再从高温物体吸收热量,这样循环不断的工作机器.以蒸汽机为例来具体看看热机的工作过程.图 2.14 为蒸汽机工作系统示意图.图中 A 为高温锅炉, B 为有活动活塞的汽缸, C 为冷凝器, D 为水泵.用一定质量的水作为工作物质系统.先将这水注入高温锅炉吸收热量 Q_1 后变成高温高压水蒸气.然后这水蒸气被输入汽缸 B 绝热膨胀推动活塞对外做功.做功后的水蒸气温度下降变成废气,而后这废气进入冷凝器 C 向冷凝器放出热量 Q_2 后重新凝结成水.然后再由水泵 D 将这凝结的水打入高温锅炉中再吸热,如此循环不息工作.在蒸汽机工作过程中,作为工作物质的水,从注入锅炉开始,吸热→做功→放热→由水泵再注入锅炉,构成一个循环过程.

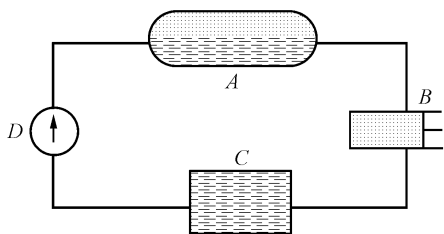


图 2.14

上述蒸汽机的工作原理概述了所有热机的共同特征:要让工作物质通过循环过程把热转变成功,这循环过程至少须有两个温度不同的热源供工作物质吸热和放热,工作物质只从一个高温热源吸收热量将其全部转变成功而使系统回到原状态,是不可能的.如果在一周循环过程中,工作物质从高温热源(如锅炉)吸收热量为 Q_1 ,而做功 W' 后向低温热源(如冷凝器)放出热量 Q_2 回到原状态,则由 (2.3.36) 式可得

上述蒸汽机的工作原理概述了所有热机的共同特征:要让工作物质通过循环过程把热转变成功,这循环过程至少须有两个温度不同的热源供工作物质吸热和放热,工作物质只从一个高温热源吸收热量将其全部转变成功而使系统回到原状态,是不可能的.如果在一周循环过程中,工作物质从高温热源(如锅炉)吸收热量为 Q_1 ,而做功 W' 后向低温热源(如冷凝器)放出热量 Q_2 回到原状态,则由 (2.3.36) 式可得

$$W' = Q_1 - Q_2 \tag{2.3.37}$$

可以用一个能流图来表示只有高、低温两个热源的热机吸热、放热和做功情况(见图 2.15).

一个循环过程构成的热机,其效率大小是这热机的一个重要指标.热机效率定义为在一周循环过程中,工作物质对外所做的功 W' 占从高温热源吸收的热量 Q_1 的比例.以 η 表示热机效率,则

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{2.3.38}$$

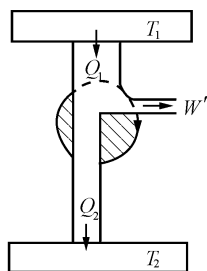


图 2.15

实际上,一个热机在循环过程中,工作物质可能从好几个温度较高的热源吸收热量,向好几个温度较低的热源放出热量.这种情况下,工作物质在循环一周中从高温热源吸收的热量 Q_1 应为 $\sum Q_{1i}$, Q_{1i} 为从第 i 个高温热源吸收的热量;而向低

温热源放出的热量 Q_2 应为 $\sum_i Q_{2i}$, Q_{2i} 为向第 i 个低温热源放出的热量. 热机循环一周工作物质对外界所做的功由 (2.3.26) 式可知为 $W' = Q_1 - Q_2 = (\sum_i Q_{1i}) - (\sum_i Q_{2i})$, 热机效应仍表示为 (2.3.38) 式, 只是应记住 $Q_1 = \sum_i Q_{1i}$, $Q_2 = \sum_i Q_{2i}$.

例 2.6 设 1 mol 的某种理想气体, 定容摩尔热容 $C_{V,m} = \frac{7}{2} R$, 经历如图 2.16 所示的循环过程. 试计算此循环过程的效率.

解 该循环一周对外所做的功等于 $\triangle ABC$ 的面积, 即

$$W' = \frac{1}{2} p_1 V_1$$

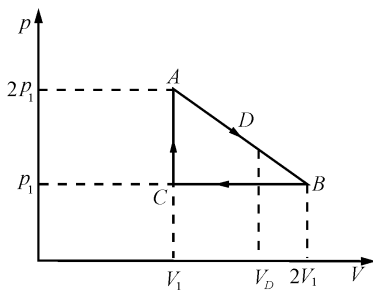


图 2.16

若再求得循环一周中系统所吸收的热量(或放出的热量), 即可求得效率. 这需要分析组成此循环过程的每段过程中, 系统吸热和放热情况.

BC 段过程是等压压缩过程, 外界对系统做功, 且由理想气体状态方程知道系统温度降低, 内能减小, 故此过程为一直放热过程.

CA 段过程为等容升压过程, 显然是一直吸热过程, 吸收热量 Q_{CA} 为

$$Q_{CA} = C_{V,m} (T_A - T_C) = \frac{7}{2} R \left[\frac{p_A V_A}{R} - \frac{p_C V_C}{R} \right] = \frac{7}{2} p_1 V_1$$

AB 段过程的情况比较复杂. 由热力学第一定律和状态方程可得

$$\begin{aligned} \bar{d}Q &= C_{V,m} dT + p dV = \frac{7}{2} R dT + p dV \\ &= \frac{7}{2} (p dV + V dp) + p dV \\ &= \frac{9}{2} p dV + \frac{7}{2} V dp \end{aligned}$$

AB 过程的过程方程由图 2.16 容易求得为

$$p = 3 p_1 - \frac{p_1}{V_1} V$$

或

$$dp = -\frac{p_1}{V_1} dV$$

将此二式代入上面 dQ 公式,得

$$\begin{aligned} dQ &= \frac{9}{2} p dV - \frac{7}{2} V \frac{p_1}{V_1} dV \\ &= \frac{9}{2} \left[3 p_1 - \frac{p_1}{V_1} V \right] dV - \frac{7}{2} V \frac{p_1}{V_1} dV \\ &= \left[\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} \right] p_1 dV \end{aligned}$$

显然,当 $V < V_D = \frac{27}{16} V_1$, $dQ > 0$, 系统吸热; 当 $V > V_D = \frac{27}{16} V_1$, $dQ < 0$, 系统放热. 故 AD 段过程中系统吸热

$$Q_{AD} = \int_A^D dQ = \int_{V_1}^{V_D} \left[\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} \right] p_1 dV = \frac{121}{64} p_1 V_1$$

整个循环过程中,工作物质系统吸收的热量 Q_1 为

$$Q_1 = Q_{CA} + Q_{AD} = \frac{7}{2} p_1 V_1 + \frac{121}{64} p_1 V_1 = \frac{345}{64} p_1 V_1$$

循环过程的效率为

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{64}{690} = 9.3\%$$

19 世纪初,蒸汽机在工业上的应用日益广泛,但当时蒸汽机的效率很低,只有 3%~5% 左右. 如何提高热机效率? 热机效率最高能达到多大? 这是当时摆在科学家和工程师面前的紧迫课题. 当时人们从实践中已经认识到,循环工作的热机,其工作物质至少要同两个温度不同的热源进行热量交换才能进行循环过程工作. 一个是温度为 T_1 的较高温度热源,工作物质在同它的接触过程中吸收热量,此热源叫高温热源. 另一个是温度为 T_2 的较低温度热源,工作物质在与它接触的过程中放出热量,此热源叫低温热源. 因此,对上面两个问题的研究,是从在两个温度一定的热源之间工作的热机开始的. 杰出的法国青年工程师卡诺(S. Carnot)的研究获得了巨大成功. 1824 年,卡诺发表了“关于火力动力的见解”这篇著名论文,从理论上回答了上述问题. 为了从理论上研究热机的效率,卡诺提出了一种理想热机的循环过程,称为卡诺循环. 卡诺循环的工作物质采用理想气体,由于工作物质在循环过程中只与高温热源 T_1 和低温热源 T_2 进行热量交换,并且假设过程都是准静态过程,所以这循环过程只可能是由两个等温过程和两个绝热过程所组成(见图 2.17),即 ν 摩尔理想气体同温度为 T_1 的高温热源热接触保持温度为 T_1 从状态 1 等温膨胀至状态 2,再从状态 2 绝热膨胀至状态 3,然后同温度为 T_2 的低温

热源热接触保持温度为 T_2 进行等温压缩至状态 4, 从状态 4 绝热压缩回至状态 1, 完成整个卡诺循环过程. 以这种卡诺循环工作的热机称为卡诺热机. 为计算卡诺循环的效率, 需要研究和计算组成此循环的四个过程中每个过程吸收或放出的热量.

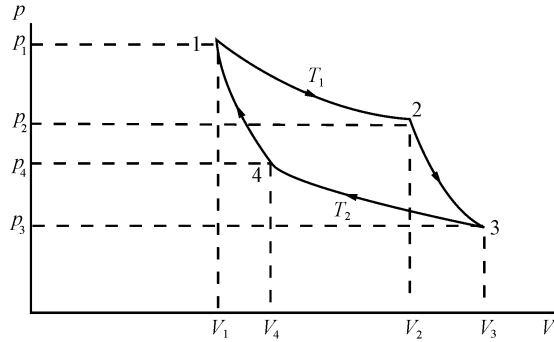


图 2.17

1→2 等温膨胀过程: 由于是等温过程, 所以作为工作物质的理想气体内能不变, 由热力学第一定律知道, 此过程中工作物质从高温热源吸收的热量等于过程中气体对外界所做的功, 即

$$Q_1 = W'_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ν 为理想气体的摩尔数.

2→3 绝热膨胀过程: 由于是绝热过程, 所以过程中不吸收热量, 过程中要消耗理想气体内能对外做功, 故气体温度要从 T_1 降至 T_2 .

3→4 等温压缩过程: 由于是等温过程, 理想气体的内能不变, 由 3→4 压缩过程中外界对气体做功, 所以过程中气体要向低温热源放热 Q_2 , 所放出的热量 Q_2 等于过程中外界对系统所做的功, 即

$$Q_2 = - \int_{V_3}^{V_4} p dV = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4→1 绝热压缩过程: 由于过程绝热, 过程中气体不与外界进行热量交换, 但由于气体被压缩, 过程中外界对气体做功使气体内能增加, 气体温度由 T_2 升至 T_1 .

根据(2.3.38)式, 卡诺循环的效率 η 为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\nu RT_2 \ln V_3 / V_4}{\nu RT_1 \ln V_2 / V_1} = 1 - \frac{T_2 \ln V_3 / V_4}{T_1 \ln V_2 / V_1}$$

根据理想气体的绝热过程方程(2.3.17)式,两绝热过程应分别有关系

$$\frac{T_1}{T_2} = \left[\frac{V_3}{V_2} \right]^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left[\frac{V_4}{V_1} \right]^{\gamma-1}$$

比较此二式,可得

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

因而卡诺循环的效率公式可改写成

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2.3.39)$$

这就是说,卡诺循环的效率完全由两个热源的温度所决定,低温热源温度 T_2 与高温热源温度 T_1 之比越小,卡诺热机的效率越高.在下章我们将根据热力学第二定律证明卡诺提出的卡诺定理,该定理指出:在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切热机,其效率都不可能大于卡诺热机的效率.这就是说,在温度为 T_1 的高温热源和温度为 T_2 的低温热源之间工作的热机效率 η 有一个最大极限值,这极限值就是卡诺热机的效率,即

$$\eta \leq \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right] \quad (2.3.40)$$

譬如,在 $T_1 = 503\text{K}$ 的高温热源和 $T_2 = 303\text{K}$ 的低温热源之间工作的热机,其最大效率 η_{\max} 为

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{303}{503} = 40\%$$

卡诺热机是一个理想的无摩擦准静态循环热机,实际热机由于漏气、存在摩擦等损耗能量的原因,效率远小于卡诺热机效率.提高热机效率的途径除尽量提高高温热源温度 T_1 降低低温热源温度 T_2 之外,就是尽可能消除漏气、摩擦、散热等损耗能量的因素.关于这方面的问题,我们在下一章讨论卡诺定理时还会讨论.

从上面热机的讨论可以知道,热机的工作过程是从高温物体吸收热量对外界做功,同时向低温物体放出热量的过程.如果将这个过程反向进行,即工作物质从低温物体吸收热量,外界对工作物质做功,工作物质将从低温物体吸收的热量和外界所做的功一起以热量的形式传给高温物体,这样就构成了制冷机.制冷机的能

流程图如图 2.18 所示. 在制冷循环中, 若工作物质系统从低温物体吸收热量为 Q_2 , 向高温物体放出热量为 Q_1 , 由热力学第一定律, 外界必须对系统做功

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (2.3.41)$$

这就是说, 要想通过制冷循环从低温物体抽出 Q_2 的热量, 并送到高温物体, 必须以消耗 W 的功为代价. 想不付出任何代价将热量从低温物体传给高温物体, 经验事实告诉我们是不可能的. 制冷机的目的就是希望从低温物体吸收尽量多的热量 Q_2 , 而消耗最少的功 W . 所以, 一个制冷机性能好坏的重要指标是它的制冷系数 ε , ε 定义为

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (2.3.42)$$

由于卡诺循环是无摩擦的准静态循环, 所以, 卡诺循环是可以正循环也可以逆循环的, 正循环为卡诺热机, 逆循环就构成卡诺制冷机. 与推导卡诺热机效率的方法相似, 容易证明, 用理想气体作为工作物质的卡诺制冷机的制冷系数 ε 为

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (2.3.43)$$

对于一定高温物体温度 T_1 来说, T_2 越低, ε 越小, 即从低温物体抽取 Q_2 的热量需消耗的功越多. 液氮的正常沸点为 77K, 而液氦的正常沸点为 4.2K, 若取温度 $T_1 = 300\text{K}$ 的大气为高温物体, 则液氮温度对应的制冷系数约是液氦温度的 25 倍. 因此, 生产液氮比生产液氦消耗的功大的多. 如果冰箱冷库温度 $T_2 = -10^\circ\text{C} = 263.15\text{K}$, 房间温度 $T_1 = 35^\circ\text{C} = 308.15\text{K}$, 冰箱用卡诺制冷机来制冷的话, 其制冷系数 $\eta = \frac{263.15}{45} = 5.8$, 即每提供 1J 功可以从冰库中取出 5.8J 的热量, 这从做功吸热角度看还是合算的.

例 2.7 用一台理想的卡诺制冷机将 1mol 理想气体从环境温度 T_0 等压降温至 T_1 , 制冷机放热给周围环境, 环境温度 T_0 保持不变. 求为完成上述过程需要做多少功?

解 环境作为温度稳定的高温热源, 1mol 理想气体作为温度变化的低温热源被抽热, 当它温度降至 T 时, 卡诺制冷机的效率为 $\varepsilon = \frac{T}{T_0 - T}$, 抽走 dQ_p 热量需做功 dW , 则

$$dW = \frac{dQ_p}{\varepsilon} = \frac{T_0 - T}{T} dQ_p = -C_{p,m} \frac{T_0 - T}{T} dT$$

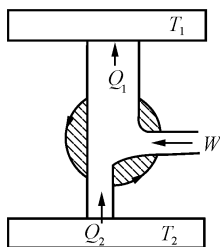


图 2.18

将 1 mol 理想气体从 T_0 降至 T_1 需做功为

$$\begin{aligned} W &= \int dW = - \int_{T_0}^{T_1} C_{p,m} \frac{T_0 - T}{T} dT = - C_{p,m} (T_0 \ln T - T) \Big|_{T_0}^{T_1} \\ &= C_{p,m} (T_0 \ln T_0 - T_0 - T_0 \ln T_1 + T_1) \\ &= C_{p,m} (T_1 - T_0) + C_{p,m} T_0 \ln \frac{T_0}{T_1} \end{aligned}$$

习 题 2

2.1 理想气体初态压强 $p_i = 1.0 \times 10^5$ Pa, 温度 $T_i = 300$ K, 体积 $V_i = 1.0$ m³, 求下列过程所做的功:

- (a) 等压膨胀到体积 $V_f = 2.0$ m³;
- (b) 等温膨胀到体积 $V_f = 2.0$ m³;
- (c) 等容加压到 $p_f = 3.0 \times 10^5$ Pa.

2.2 0.25 mol 的理想气体, 初态体积 $V_i = 5.0$ L, 维持在恒定温度 $T = 20^\circ\text{C}$, 如果外界对气体做功 4500 J, 求终态体积 V_f .

2.3 某种气体遵守如下状态方程: $p(V - b) = RT$, 式中 R 为气体普适常数, 而且对于所有的 V , 都有 $0 < b < V$. 对于 1 mol 该种气体, 试推导出由初态体积 V_i 准静态等温膨胀到终态体积 V_f 时外界对系统所做功的表达式, 与理想气体相比, 外界对系统做的功是多了还是少了?

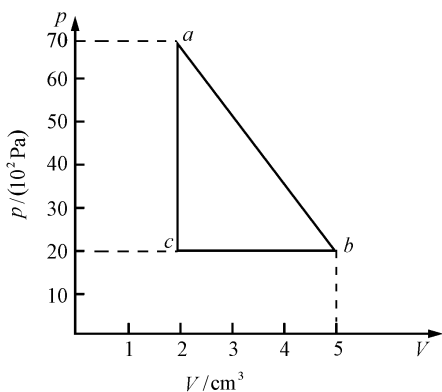


图 2.19

2.4 试计算 1 mol 范德瓦耳斯气体从体积 V_i 等温膨胀到 V_f 外界对系统所做的功.

2.5 p - V 系统在一准静态过程中其 p - V 的关系如图 2.19 所示. 试计算在 ab , bc , ca 过程中以及循环过程 $abca$ 中外界对系统所做的功.

2.6 气体在准静态绝热过程中, 任意时刻的压强由方程 $pV^\gamma = C$ 给出, 式中 γ 和 C 均为常数, 试证明由状态 (p_i, V_i) 绝热膨胀到 (p_f, V_f) 外界做功为

$$W = - \frac{1}{\gamma - 1} (p_i V_i - p_f V_f).$$

2.7 使 0.1 kg 金属上的压强准静态等温地从 0 Pa 增加到 10^7 Pa, 假设密度和等温压缩系数均为常数, 分别是 10^4 kg/m³ 和 6.75×10^{-12} Pa⁻¹, 试计算对金属做的功.

2.8 在 0°C 和 1 atm 下, 空气的密度为 1.29 kg/m³, $c_p = 9.963 \times 10^2$ J/(kg·K), $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1.41$, 今有 27 m³ 的空气, 分别进行下述过程, 试求所需的热量.

- (a) 若空气体积不变, 将它由 0°C 加热至 20°C ;

- (b) 若空气的压强不变,将它由 0°C 加热至 20°C ;
- (c) 若容器有裂缝,外界压强为 1atm,使空气由 0°C 缓慢加热至 20°C .

2.9 固体的低温比热容由德拜(Debye)定律给出:

$$c = A \left[\frac{T}{T_D} \right]^3$$

式中 A 为常数, T_D 是德拜温度. 如果某固体的 $A = 1.94 \text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $T_D = 300 \text{K}$, 计算 500mol 该固体在等容条件下从 1K 加热到 5K, 需要吸收多少热量?

2.10 将质量为 1kg 的铜加热到 100°C 后放入初始温度为 20°C 的 5kg 水中, 达到热平衡时水的终温为 22.3°C, 求铜的比热容.

2.11 一个装有阀门的真空小盒置于大气中, 打开阀门时, 气体便冲入盒内. 由于过程进行得很快, 可看作是绝热过程. 当盒内气体刚达到大气压强 p_0 时, 盒内气体的内能为 u , 设这些气体在大气中的体积为 V_0 , 内能为 u_0 , 试证明: $u - u_0 = p_0 V_0$.

(提示: 这是个开放系统问题, 要考虑气体冲入盒内的过程中大气对进入盒内的气体所做的功.)

2.12 当系统沿图 2.20 中 iaf 路径从状态 i 变到状态 f , 系统吸热 50J, 对外做功 20J.

(a) 如果系统沿 ibf 路径从 i 态到 f 态, 对外做功 5J, 系统吸收多少热量?

(b) 如果系统沿图 2.20 中曲线从 f 态回到 i 态, 对系统做功 10J, 系统是吸热还是放热? 其量值为多少?

(c) $U_i = 5 \text{J}$, $U_f = 20 \text{J}$, 求在过程 ib 中吸收的热量.

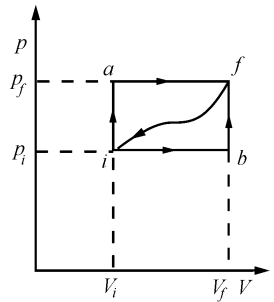


图 2.20

2.13 固体物态方程为 $V = V_0 - Ap + BT$, 内能为 $U = CT - BpT + \frac{1}{2} Ap^2$, 其中 A, B, C 及 V_0 都是常数, 试求其定压热容量 C_p , 定容热容量 C_V 及 $(C_p - C_V)$.

2.14 把 p - V 系统的内能 U 看作是 T 和 p 的函数, 导出下列方程:

(a) $dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$

(b) $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - p \alpha$

(c) $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = p \beta - (C_p - C_V) \frac{\beta}{\alpha}$

2.15 把 p - V 系统的内能 U 看作 p 和 V 的函数, 试导出下列方程:

(a) $dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV$

(b) $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \frac{C_V \beta}{\alpha}$

$$(c) \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_p = \frac{C_p}{\alpha} - p.$$

2.16 设有 1 mol 气体遵守状态方程

$$\left[p + \frac{a}{v} \right] (v - b) = RT$$

式中 v 为摩尔体积, 气体的摩尔内能由 $u = cT - \frac{a}{v}$ 给出, 式中 a, b, c, R 都是常数, 试求摩尔热容量 $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$.

2.17 已知冰在 0°C 及 1 atm 时的溶解热为 $3.338 \times 10^5 \text{ J/kg}$, 水在 100°C 及 1 atm 时的汽化热为 $2.257 \times 10^6 \text{ J/kg}$, 此时水和水蒸气的比容分别为 $1.043 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 和 $1.673 \text{ m}^3/\text{kg}$. 水在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间的平均比热容为 $4.184 \times 10^3 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$. 忽略 0°C 时冰与水的比容差. 今在 1 atm 下将 1 mol 0°C 的冰变为 100°C 的水蒸气, 试计算其 ΔU 和 ΔH .

2.18 1 mol 单原子分子理想气体, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 计算在下列条件下, 从初始温度 T_i , 体积 V_i 膨胀到 $2V_i$ 的过程中, 对外做的功及吸收的热量.

- (a) 在等温条件下;
- (b) 在等压条件下.

2.19 1 mol 室温下的双原子分子理想气体(其 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$), 在等压膨胀及等温膨胀情况下, 分别计算出系统对外所做的功与从外界吸收的热量之比.

2.20 已知氮的定容摩尔热容 $C_{V,m} = 5 \text{ cal/(mol}\cdot\text{K)}$, $R = 2 \text{ cal/(mol}\cdot\text{K)}$, 将 1 kg 氮在等压下从 -20°C 加温至 100°C , 求

- (a) 需要吸收多少热量?
- (b) 氮的内能增加了多少?
- (c) 对外做多少功?
- (d) 如果是等容加温, 则需要多少热量?

2.21 已知理想气体的体积 V 和压强 p 按 $V = a/\sqrt{p}$ 的规律变化, a 为常数, 试证明在此过程中其比热容为 $(C_V - R)/\mu$.

2.22 设有 1 mol 的范德瓦耳斯气体, 证明其准静态绝热过程方程为 $T(V - b)^{R/C_{V,m}} = \text{常数}$. 设气体的定容摩尔热容量 $C_{V,m}$ 为常数.

2.23 某气体服从状态方程 $p(V - b) = RT$, 内能 $U = C_V T + u_0$, C_V 和 u_0 为常数. 求出准静态绝热过程中所满足的过程方程.

2.24 在定压热容 C_p 和定容热容 C_V 是常数的条件下, 若理想气体在某一准静态过程中的热容 C 也是常数, 那么这个过程的过程方程是: $pV^{(C_p - C)/(C_V - C)} = pV^n = \text{常数}$, 其中 $n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$.

2.25 一卧式绝热汽缸有一无摩擦、不导热的活塞, 活塞两侧各有 54 L 处于 1 atm 和 273 K 的惰性单原子理想气体, 在左端对气体缓慢加热, 直到活塞把右侧气体压缩到 7.59 atm, 求

- (a) 对右侧气体做的功是多少?

(b) 右侧气体的终态温度是多少?

(c) 左侧气体的终态温度是多少?

(d) 传给左侧气体的热量是多少?

2.26 把质量为 10g 的钢球放在一横截面积为 1cm^2 的管中,该管与容积为 5L 的空气瓶相连,空气的压强是 760mmHg.

(a) 问球将以什么周期振动?

(b) 若起初把球固定在使气体压强正好为大气压强的位置,然后将球下落,问球在开始上升前,将下落多远?

2.27 二氧化碳装在一容积为 5270cm^3 的容器内,一质量为 16.65g 的球在横截面积为 2.01cm^2 的管子内以 0.834s 的周期振动. 若气压计读数为 724mmHg,问 γ 是多少?

* 2.28 对于遵循范德瓦耳斯方程的气体,试证反转压强的最大值由下式给出:

$$p_{i\max} = \frac{a}{3b^2}$$

* 2.29 假设氮转换曲线方程为 $p = -21.0 + 5.44T - 0.132T^2$, 式中 p 的单位为 atm, 试问:

(a) 最大反转温度是多少?

(b) 反转曲线上哪一点具有极大的压强?

* 2.30 已知氧的范德瓦耳斯常数 $a = 1.35 \times 10^{-6} \text{atm} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$, $b = 3.1 \times 10^{-5} \text{m}^3 / \text{mol}$, 求氧的最大反转温度.

2.31 1 mol 单原子理想气体所经历的循环过程如图 2.21 所示,其中 AB 为等温线,已知 $V_C = 3\text{L}$, $V_B = 6\text{L}$, 设气体的 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 求该循环的效率.

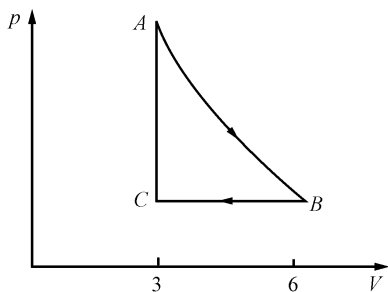


图 2.21

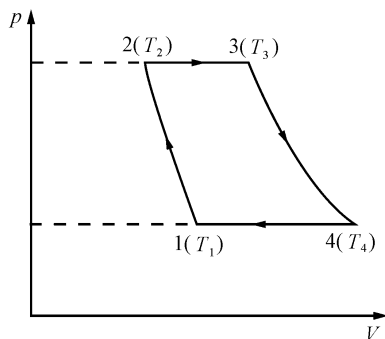


图 2.22

2.32 理想气体所经历的循环过程如图 2.22 所示,其中 $1 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 4$ 为绝热过程, $2 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 1$ 为等压过程. 设 C_p 为常数. 试证明该循环的效率 η 为 $1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$.

2.33 图 2.23 为理想气体经历的循环过程,该循环由两个等容过程和两个等温过程组成. 设 p_1, p_2, p_3, p_4 为已知,试证明: $p_1 p_3 = p_2 p_4$.

2.34 一卡诺循环,热源温度为 100°C ,冷却器温度为 0°C . 如维持冷却器温度不变,提高热

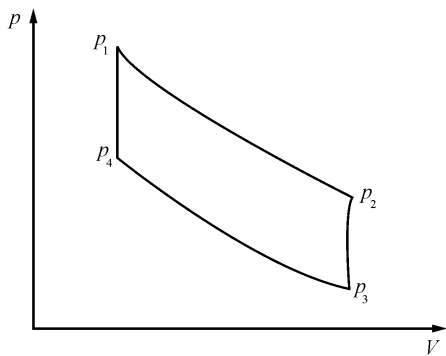


图 2.23

源温度,使一循环的净功率增加为原来的两倍. 设此二循环工作于相同的两绝热线之间,工作物质为理想气体. 试求:

(a) 此热源的温度增为多少度?

(b) 这时效率为多大?

2.35 一定质量理想气体,由温度为 T_1 的状态 a 等温压缩到状态 b ,然后等容降温到温度为 T_2 的状态 c ,接着又经等温膨胀到状态 d ,最后经等容过程回到状态 a (见图 2.24). 试求上述准静态循环过程(逆向斯特林循环)的制冷系数.

2.36 一制冷工作物质进行如图 2.25 所示的循环过程,其中 ab, cd 分别是温度为 T_2 和 T_1 的等温过程, bc, da 为等压过程,设工作物质为理想气体,证明该循环的制冷系数为 $\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$.

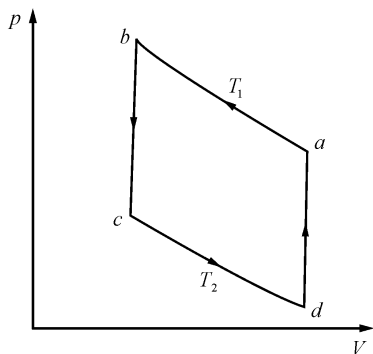


图 2.24

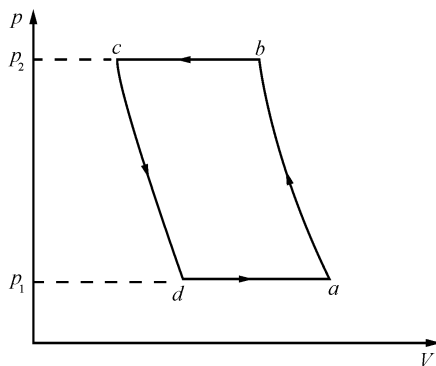


图 2.25

第 3 章 热力学第二定律与熵

上一章我们讨论了热力学第一定律,它是包括了物体内分子热运动能量——内能在内的各种能量形式的转换与守恒的规律.任何热力学过程都必须满足这条规律.但是在涉及热量和内能变化的实际热力学过程中发现,遵守能量守恒的热力学过程不一定都能自发地发生.自然界实际自发发生的热力学过程,除需满足热力学第一定律之外,还必须满足本章即将讨论的热力学第二定律.

3.1 热力学第二定律的经典表述

3.1.1 自然界实际热力学过程的不可逆性

在第 1 章和第 2 章中我们特别强调了热力学过程中的无摩擦准静态过程.由于这种过程经过的每个状态都是平衡态,而平衡态是可以由少数几个状态参量即可以描述的简单状态,因而无摩擦准静态过程是可以通过少数几个状态参量来描述其各种细节的过程.过程经过的每个状态既然都是平衡态,因此过程的每一步都必须使系统与外界在力学的、热的、相的和化学的平衡条件得到满足(或近似满足),这样,系统与外界条件的变化都必须无限缓慢,以保证系统的压强、温度等内部参量与外界的这些参量时时相同,这在实际上是不能真正做到的,所以准静态过程只能是一种理想过程,自然界实际发生的热力学过程都不是准静态过程,而是非平衡态过程.由于无摩擦的准静态过程是通过控制外界条件无限缓慢变化形成的,因此,通过控制外界条件的变化可以使这种过程反向进行,并使系统和外界再回到它们的初始状态.如果一个过程发生后,可以沿原过程的反向进行,并使系统和外界都再回到它们初始状态,这种过程称为可逆过程.无摩擦的准静态过程就是可逆过程.由这种准静态过程组成的循环过程(如卡诺循环过程)也是既可以进行顺时针方向的正循环(热机循环),又可以沿原循环曲线进行逆时针方向的逆循环(制冷机循环).这种无摩擦的准静态循环称为可逆循环.可逆循环构成的热机称为可逆热机,可逆热机的正循环为热机,逆循环为制冷机.

如果一个过程一旦发生,无论采取什么曲折的途径和办法,都不能使系统与外界同时再回到它们的初始状态,这种过程称为不可逆过程.为了具体分析不可逆热过程的特征,我们来讨论一些典型的实际热过程.(1)热传导过程:温度不同的两个物体热接触后,热量自发地从温度高的物体传向温度低的物体的过程.热传导过程的逆过程,即热量从温度低的物体自发地传向温度高的物体的过程,是不可

能发生的。(2) 功变热过程:通过做功的方式可以使机械能或电能自发地转换为物体内分子热运动的内能过程。譬如,具有一定初动能的物体在沿粗糙地面滑动中,不断克服地面摩擦力和空气阻力做功而消耗其动能,并自发地将其消耗的动能转换成了物体、地面和空气的分子热运动内能过程,就是功变热过程。焦耳所做的各种热功当量实验,也都是功变热的过程。功变热的逆过程,如从静止物体内能中以释放热量的方式减小一点内能,并将这热量完全转换成功,利用此功使物体运动起来的过程,是不可能自发发生的。(3) 气体自由膨胀过程:由隔板分成两部分空间的容器中,一部分空间充有气体,另一部分为真空,将中间隔板打开后,气体将会不受阻碍自发地向真空空间膨胀,最后气体充满容器的整个空间,这个过程称为气体的自由膨胀过程。自由膨胀的逆过程,即自由膨胀后的气体自动进行收缩,使气体重回到膨胀前所占空间里的过程,是决不可能自发发生的。(4) 扩散过程:一个容器用隔板将其分成两部分,将两种性质不同的气体分别装在两部分空间里,当把隔板抽开后,两种气体将自发地相互扩散混合,直至两种气体完全均匀混合为止。这种扩散过程的逆过程,即完全均匀混合的两种性质不同气体,自发地相互分离而回到扩散前的彼此分开状态,是不可能发生的。以上是一些常见的实际热过程。实际上,所有实际发生的热过程,都有一个特定的自发进行方向,沿着这个方向,在由过程所涉及的物体所组成的系统内,过程将自发地一直进行下去,直至整个系统状态达到不能再变化的平衡态为止,而这些实际热过程的逆过程,都是不可能自发发生的。这里所说的“自发”含义是:在由过程所涉及的物体组成的系统内,过程就能自动发生,而不需要外界物体的作用或状态发生变化。以热传导过程为例,如果两个温度不同的物体中温度高的叫 A 物体,温度低的叫 B 物体。 A 、 B 两个物体合起来被看作一个系统。 A 、 B 两物体热接触后,在系统内热量会自动由 A 物体向 B 物体传递,进行热量传导,勿需外界物体的作用或发生状态变化。当温度低的 B 物体从温度高的 A 物体吸收 Q_2 热量之后,要使系统内 B 物体把吸收的 Q_2 热量再自动地传回给高温物体 A 而没有外界物体的作用,显然是不可能的。如果一定要把物体 B 从 A 吸收的 Q_2 热量还给物体 A ,使物体 A 、 B 都回到初始状态,这就得通过外界物体的作用。容易想到利用制冷机把低温物体 B 中 Q_2 热量吸出来还给高温物体 A ,但是在制冷机从 B 物体吸收 Q_2 热量传回给 A 物体的过程中,必须有外界的某一 C 物体消耗自己的机械能对制冷机做功 W ,并且该制冷机把这功 W 也转化为热量 Q'_2 连同 Q_2 一起传递给了 A 物体。这样,系统内的 B 物体是回到了初始状态,但 A 物体同热传导过程发生前相比多吸收 $Q'_2 = W$ 的热量,因而这时物体 A 的温度 T_A 也比物体 A 的初始状态温度 T_A 高一点,而且外界的 C 物体的机械能损耗了 $W = Q'_2$ 。为了使系统内 A 物体也回到初始状态,设想外界有一个温度为 T_A 热容量极大的热源 D 物体,当把 A 物体与热源 D 物体热接触后,

A 物体将会从温度 T_A 降到初始状态温度 T_A , 并把多吸收的 Q'_2 热量传导给了热源 D 物体, 这样系统内的 A 物体也回到了初始状态. 至此, 系统内 A, B 物体都回到了初始状态, 在 A, B 组成的系统内热传导过程造成的后果是消除了. 但在外界物体的状态却发生了变化, 外界 C 物体损失了 W 的机械能, 而 D 物体却增加了 $Q'_2 = W$ 的内能, 这相当于给外界物体 C, D 之间造成了一个功变热过程的后果. 如果功变热过程是可逆过程, 即热容量很大的 D 物体能够把它吸收的 Q'_2 热量释放出来自发地转换成对 C 物体所做的功 W , 使 C 物体损耗的机械能得以补偿的话, C, D 物体也都回到了它们的初始状态. 这样, A, B 物体经过热传导过程后都回到了它们的初始状态, 同时也没给外界造成什么影响, 热传导过程就应该是个可逆过程了. 遗憾的是从 D 物体抽出 Q'_2 热量, 并把它完全变成对 C 物体所做的功 W , 是不可能自发实现的, 即在以 C, D 两物体组成的系统内, 这个过程也不可能自动发生. 要想使 C, D 都回到初始状态, 可以设想有一个温度与热容量极大的 D 物体温度 T_A 相同的理想气体系统 E , 并且这气体被装在一个有活动活塞的汽缸内. 我们可以让这气体系统 E 与可视为温度 T_A 稳定的热源 D 物体热接触, 通过使气体 E 从 D 物体吸热而等温膨胀做功的方式, 把 D 物体中的 Q'_2 热量抽出来并转换为对 C 物体所做的功 W , 这功 W 使 C 物体的机械能增加以弥补它原来损耗掉的机械能. 这样 C, D 物体都可以回到了它们的初始状态, 功变热过程造成的后果消除了. 但是却出现理想气体系统 E 的等温膨胀后果, 而理想气体等温膨胀后果与理想气体自由膨胀后果是一样的. 这就是说, 消除了 C, D 物体间的功变热过程后果是以出现气体自由膨胀后果为代价的. 很显然, 出现的气体自由膨胀过程后果, 由于气体不可能自动收缩, 也是不可能自动消除的, 要消除它一定会有另外一个实际热过程造成的后果出现. 由以上讨论可以看到, 在一个系统内一旦发生了一个实际热过程, 要想使系统和外界都再恢复到它们的初始状态是不可能的. 这也就是说, 自然界实际发生一切热过程都是不可逆过程. 从上面的讨论中还可以看出, 实际发生的各种不可逆热过程之间是有内在联系的. 要消除热传导过程造成的后果, 就会导致出现一个功变热过程, 要消除功变热过程造成的后果, 又会出现一个自由膨胀过程……所有实际热过程都是相互关联着, 只要其中一个热过程是可逆过程, 其他热过程就都是可逆过程; 反之亦然, 即实际热过程中只要一个热过程是不可逆过程, 也可以推断出其他实际热过程都是不可逆过程.

归纳以上分析讨论, 重述所得如下结论: 自然界实际发生的一切热力学过程都是不可逆过程, 它一旦发生, 就给系统或外界留下了永远无法消除的影响. 同时, 这些实际热过程之间存在着深刻的内在关联, 由一个热过程的不可逆性可以推断出其他热过程的不可逆性.

3.1.2 热力学第二定律的经典表述

从上面对于热力学过程的讨论中我们可以看出,凡涉及物质热运动的实际热过程,同纯粹的机械运动或电磁运动过程有一个突出的区别:所有实际热过程都是不可逆过程,而纯粹的机械运动过程或电磁运动过程都是可逆过程.自然界所有实际热过程的不可逆性,使得热过程有个方向性问题,即任何一个实际热过程都有一个特定的自发进行的方向,其反方向是不能自发进行的,虽然两者都不违背热力学第一定律.为了阐述自然界实际热过程的不可逆性,需要在热力学第一定律之外建立一条独立的重要定律,这就是热力学第二定律.

由于实际不可逆热过程之间的内在联系,只需阐明一个具体的实际热过程的不可逆,就把所有实际热过程的不可逆性质完全表达出来了.用一个具体的实际热过程来表述热力学第二定律,可以有很多表述法.被大家普遍采用的所谓热力学第二定律的经典表述法,是1850年由克劳修斯(Clausius,德国物理学家)和1851年由开尔文分别提出的.

其中开氏表述为:不可能从单一热源吸取热量,使之完全变为有用的功而不引起其他变化.

这里所说的“单一热源”是指温度均匀恒定的热源.若热源温度不均匀,有高、低温不同的温区,则可把高、低温不同的温区作为热机的高温热源和低温热源,是可以利用热机使这温度不均匀的热源中的热量变成有用功的.开尔文对热力学第二定律的表述,实际上就是说“功变热”的逆过程——“热变功”的过程是一定要使系统或外界发生变化的.或者说这种表述就是说,功变热过程是不可逆过程.如果热力学第二定律的开氏说法不成立,原则上就可以用一个单一热源构成一个热机了.这种热机从单一热源吸收热量 Q ,并把它完全变成功 $W=Q$,这不违背热力学第一定律,并且这种热机的效率 $\eta = \frac{W}{Q} = 1$ 最高.如果这种热机能够造出来,人类将不会再出现能源危机,因为海洋里的水、地球周围的大气以及地球本身,都储存着极大极大的热能,其热容量也是非常之大.只要将它们中任何一个作为单一热机的热源,人类就有了几乎是用之不尽的能源了.所以这种单一热源的热机也可以说是另一种永动机,称之为第二类永动机(以区别不需消耗能量就能产生出功的第一类永动机).第二类永动机完全违背开氏表述的热力学第二定律,因此,热力学第二定律的开氏表述又可以说成是第二类永动机是不可能造成的.

热力学第二定律的克劳修斯表述为:不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化.

克氏的热力学第二定律表述,实际上就是说,使热量从低温物体传到高温物体,一定会使系统或外界引起变化,或者说,热传导过程是不可逆过程.

热力学第二定律的开氏和克氏两种表述,是从两个不同角度来阐述实际的热过程都是不可逆过程这一规律的,不要仅从字面上把它们理解为两个具体的不可逆过程.实际上,由于不可逆热过程之间存在着内在的相互关联,不论从开氏或克氏表述的热力学第二定律,都可以证明其他实际热过程是不可逆过程.当然,这两种表述本身也是等效的,即开氏表述成立,克氏表述也成立;反之,开氏表述不成立,则克氏表述也不成立.下面我们用反证法来证明一下.

先证明开氏说法不成立,克氏说法也不成立.设 A, B 两物体的温度分别为 T_A, T_B , 且设 $T_A > T_B$ (见图 3.1(a)). 若开氏说法不对,即可以从单一热源 A 吸收热量 ΔQ_0 并把它完全变成功 ΔW_0 . 而不引起其他影响,那就可以用这功 ΔW_0 (数值上等于 ΔQ_0) 去推动以 A, B 两物体为高、低温热源的制冷机 C 去循环工作一周,使制冷机把从低温热源 B 吸收的热量 ΔQ 连同这功 ΔW_0 转化的热量 ΔQ_0 , 一起传给高温物体 A . 这样,从 A 吸收的 ΔQ_0 转化为 ΔW_0 功,又经制冷机循环回到了 A 物体,同时 B 物体的 ΔQ 热也被制冷机传给了 A 物体,这样得到的净效果是 ΔQ 的热从低温物体 B 传给了高温物体,而且没有造成其他影响,即克氏说法也不成立. 下面再来证明克氏说法不成立,则开氏说法也不成立. 仍设 A, B 两物体的温度分别为 T_A, T_B (见图 3.1(b)), 并设 $T_A > T_B$. 若克氏说法不成立,即可以把低温物体 B 的热量 ΔQ_0 传递给高温物体 A 而不引起其他影响. 那么,我们可以让 A, B 物体分别作为热机 C 的高、低温热源,并使 C 循环工作一周,热机在一周循环工作中假设从物体 A 吸收热量为 $\Delta Q_0 + \Delta Q$, 且把其中的 ΔQ_0 传给了低温物体 B , 把其余部分 ΔQ 转变成功 ΔW 输出去. 通过热机传给物体 B 的热量 ΔQ_0 . 如果按照克氏说法不成立的假设,自动地又从低温物体 B 传给了高温物体 A , 而且没有引起其他影响,这样,热机循环工作一周得到的总效果,就成了从单一热源 A 吸收热量 ΔQ 并把它完全转换成了功 ΔW 输出去,却没有产生任何影响,即开氏说法也不成立了.

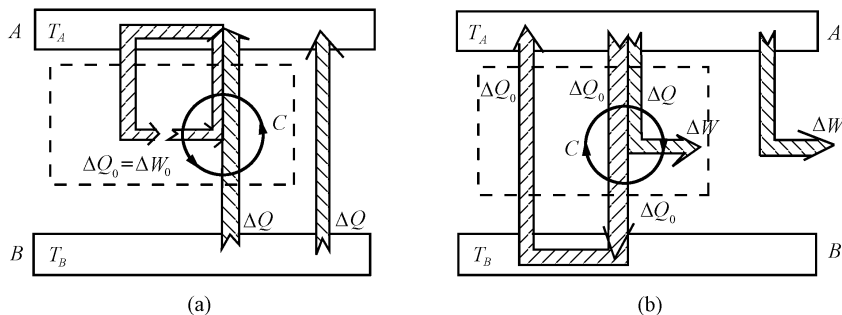


图 3.1

热力学第二定律指出了实际热过程都有它的自发进行方向,在与过程有关的物体组成的系统内,热过程将沿着自发进行方向一直进行下去,直至系统宏观性质不再变化的平衡态为止.既然不可逆热过程发生后,用任何方法都不可能使系统从终态回到初态而不引起其他变化,那么,一个过程是否可逆以及不可逆过程自发进行的方向,实际上是由初态和终态的相互关系所决定的.这就有可能通过数学分析找到一个态函数,由这态函数在初态和终态的数值来判断过程的性质和方向,从而给热力学第二定律一个更为普遍的数学表述.这个问题我们将在 3.4 节中进行讨论.

3.2 卡诺定理与热力学温标

3.2.1 卡诺定理

在 2.3.5 节我们曾经讲过,卡诺在探讨提高热机效率的途径和热机效率极限问题上取得了突出成就,这成就集中反映在他提出的卡诺定理上.这个定理不仅在原则上回答了热机的效率问题,而且在热学理论中也十分重要.卡诺当时是在“热质说”观点下证明了这个定理,其实,卡诺定理是热力学第二定律的必然结果.下面就来讨论卡诺定理的具体内容及其证明.

卡诺定理的具体内容有两条:

(1) 在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切不可逆热机,其效率总是小于可逆热机的效率.

(2) 在相同高温热源和低温热源之间工作的一切可逆热机效率相等,与热机工作物质的性质无关.

这里所说的可逆热机是指,热机循环过程是由无摩擦准静态过程组成的可逆循环过程,这种热机可以进行正循环构成热机,又可以进行反循环构成制冷机.当然,这是一种理想热机.实际热机的循环过程,都是由不可逆的实际热过程组成的不可逆循环过程,所以实际热机都是不可逆热机.对于不可逆热机,是不可能让其沿原路径反向循环构成制冷机的.同样,不可逆制冷机也不可能反向沿原路径循环构成热机.

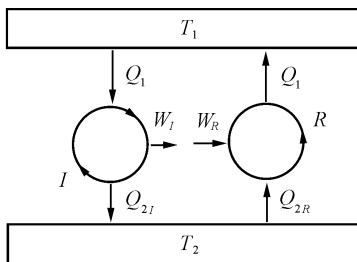


图 3.2

我们根据热力学第二定律来证明卡诺定理.先证明卡诺定理中的第一条结论.设有两个热机 I 和 R 在相同的高温热源 T_1 和低温热源 T_2 下工作(见图 3.2).其中热机 I 为不可逆热机, R 为可逆热机,而且在这里让 R 反向循环运转作制冷机使用.我们调整这两个热机,使它们在循环一周的过程中从高温热源吸收的热量相同并为 Q_1 .并设

不可逆热机 I 在一周循环中对外做功为 W_I , 向低温热源 T_2 释放的热量为 Q_{2I} ; 可逆热机 R 循环一周对外做功为 W_R , 向低温热源释放的热量为 Q_{2R} . 由于 R 为可逆热机, 故当它反向循环作制冷机使用时, 循环一周过程中它从低温热源 T_2 吸收的热量为 Q_{2k} , 外界对它所做的功为 W_R , 向高温热源释放的热量为 Q_1 . 现在让 I 热机循环工作一周, R 热机反向循环作为制冷机工作一周. 由于 I 热机在此期间从高温热源 T_1 吸收 Q_1 热量, 同时 R 制冷机向高温热源释放了 Q_1 热量, 故高温热源此间吸收的热量与放出的热量相等, 高温热源状态不变, 同时此间热机 I 和制冷机 R 都循环了一周, 其工作物质也都回到了原初始状态. 从不可逆热机 I 和可逆制冷机 R 各循环一周的联合循环结果看, 热力学第二定律断定功 W_I 不可能大于功 W_R . 否则若 $W_I > W_R$, 则可把 W_I 中的 W_R 部分用作推动 R 制冷机循环工作一周需要外界供给的功, 而 $(W_I - W_R)$ 部分就可以作为联合循环机在 I, R 各循环一周中向外输出的净功, 这净功显然与高温热源和 I, R 热机的工作物质都无关, 只可能是由单一热源 T_2 提供的热量 $(Q_{2R} - Q_{2I})$ 转换来的, 这是违背热力学第二定律的开氏说法的, 故 $W_I \not> W_R$. 按照热机效率 η 的定义 $W_I = \eta_I Q_1$, $W_R = \eta_R Q_1$, 和热力学第二定律的要求 $W_I \not> W_R$ 可得 $\eta_I \not> \eta_R$. 不可逆热机效率 η_I 不仅不能大于可逆热机效率 η_R , η_I 也不能等于 η_R . 因为, 若 $\eta_I = \eta_R$, 则 $\frac{W_I}{Q_1} = \frac{W_R}{Q_1}$, 或 $W_I = W_R$, 即 $(Q_1 - Q_{2I}) = (Q_1 - Q_{2R})$, 则可得 $Q_{2I} = Q_{2R}$. 如果是这样的话, 不可逆热机 I 与可逆热机 R 反向循环各工作一周, 并用 I 输出的功 W_I 作为 R 的输入功 W_R , 这种联合循环的总效果是, 高温热源放出热量和吸收热量都是 Q_1 , 故状态无变化, I 和 R 的工作物质都循环了一周回到了它们的原初始状态, 而低温热源吸收的热量 Q_{2I} 现在又等于它放出的热量 Q_{2R} , 这样低温热源的状态也无变化. 这样看, 不可逆热机 I 循环了一周后没有给任何物体留下影响其工作物质就回到了它的原初始状态, 这与不可逆热机的工作物质进行的循环是不可逆循环是直接相矛盾的, 所以 $\eta_I \neq \eta_R$. 由于 $\eta_I \not> \eta_R$, 而且 $\eta_I \neq \eta_R$, 只可能是 $\eta_I < \eta_R$, 卡诺定理的第一条结论得证.

现在来证明卡诺定理中的第二条结论. 设有两个在相同的高温热源 T_1 和低温热源 T_2 之间工作的可逆热机 R_1 和 R_2 , 它们的工作物质和循环过程都不相同. 为使问题的讨论简单, 设 R_1, R_2 循环一周期间从高温热源 T_1 吸收的热量相同, 都是 Q_1 (这一假设条件并不失去证明的普遍性, 因为若 R_1, R_2 循环一周从高温热源吸收热量不相等时, 总会有 R_1 循环 N_1 周和 R_2 循环 N_2 周时从高温热源 T_1 吸收的热量 Q_1 相等, 在以下证明中只要把用到“ R_1, R_2 各循环一周”改为“ R_1 循环 N_1 周, R_2 循环 N_2 周”, 对所得的结论并无影响). 我们设 R_1 正循环一周对外

做功为 W_{R_1} , 传递给低温热源 T_2 的热量为 Q_{R_1} , R_2 正循环一周对外做功为 W_{R_2} , 传递给低温热源 T_2 的热量为 Q_{R_2} . 现在先让 R_1 作正循环(热机) R_2 作反循环(制冷机)联合各循环一周(见图 3.3(a)). 按照上面证明卡诺定理第一条结论完全相同的方法, 由热力学第二定律可以断定 $W_{R_1} > W_{R_2}$, 因而 $\eta_1 > \eta_2$, 这里 η_1, η_2 分别为可逆热机 R_1, R_2 的效率. 同样, 让 R_2 作正循环(热机) R_1 作反循环(制冷机)联合各循环一周(见图 3.3(b)), 可由热力学第二定律同样证得 $\eta_2 > \eta_1$. 既然 $\eta_1 > \eta_2$, 而且 $\eta_2 > \eta_1$, 则只可能得 $\eta_1 = \eta_2$ 的结论. 至此, 卡诺定理第二条结论得证.

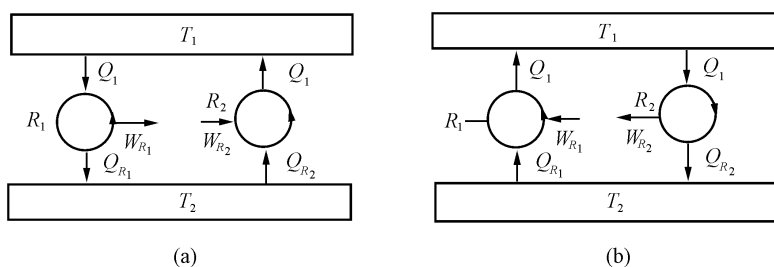


图 3.3

卡诺定理第一条内容告诉我们, 在相同高、低温热源之间工作的热机以可逆热机效率最大, 实际的不可逆热机的效率都小于可逆热机的效率. 这就为提高实际的不可逆热机效率指出了方向, 尽可能使实际热机的循环过程向可逆循环过程靠近, 尽量减小造成过程不可逆的各种因素. 譬如, 尽量减小过程中出现的摩擦耗散现象, 尽可能防止工作物质系统向外界传热, 尽可能防止向外界漏气等. 卡诺定理第二条内容指出, 在相同高、低温热源之间工作的一切可逆热机, 不管它们的工作物质是什么性质的物质, 也不管它们的可逆循环过程有什么差异, 它们的效率都相等. 在 2.3.5 节中我们曾经讨论过, 在高温热源温度为 T_1 、低温热源温度为 T_2 之间工作的以理想气体为工作物质的卡诺可逆循环热机的效率为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. 按卡诺定理第二条结论, 我们可以立即得出如下结论: 在高、低温热源温度分别为 T_1 和 T_2 条件下工作的一切可逆热机的效率 η , 不管是什么工作物质, 均为 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. 再由卡诺定理第一条结论, 我们可以断定, 在高、低温热源温度分别为 T_1 和 T_2 条件下工作的一切热机, 其效率 η 必满足如下关系:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.2.1)$$

这里 Q_1 为热机从高温热源 T_1 吸收的热量, Q_2 为热机向低温热源 T_2 释放的热量. (3.2.1) 式中“=”号适用于可逆循环热机,“<”号适用于不可逆循环热机. (3.2.1) 式表明,在高、低温热源温度分别为 T_1 和 T_2 条件下工作的热机,其效率的最大值为 $(1 - \frac{T_2}{T_1})$.

与卡诺定理的证明方法相同,对于工作在高、低温热源温度分别为 T_1 和 T_2 之间的制冷机,可以证明有如下定理:

- (1) 一切不可逆循环制冷机的制冷系数总小于可逆循环制冷机的制冷系数;
- (2) 一切可逆循环制冷机的制冷系数相等,与制冷机的工作物质性质无关.

在 2.3.5 节中讨论过,以理想气体为工作物质的可逆卡诺制冷机制冷系数 $\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$. 由上述定理可得,在高、低温热源温度分别为 T_1, T_2 之间工作的制冷机,其制冷系数 ε 满足关系

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (3.2.2)$$

这里“=”号适用于可逆制冷机,“<”号适用于不可逆制冷机. 在高、低温热源温度分别为 T_1 和 T_2 条件下工作的制冷机,其最大制冷系数 $\varepsilon_{\max} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$.

例 3.1 温度为 T_1 的房间以速率 $\alpha(T_1 - T_2)$ 向温度为 T_2 的室外大气放热,而房间又由工作于 T_1, T_2 之间的卡诺机供热,设对卡诺机的输入功率为 $\frac{dW}{dt}$.

(a) 这热泵给房间供热的最大热流率 $\frac{dQ_{1m}}{dt}$ 是多少? (b) 若 T_2, α 和 $\frac{dW}{dt}$ 已知,热泵以最有效方式运转供热,房间的平衡温度 T_1 是多少?

解 题中卡诺机是以室外大气为低温热源向室内供热的制冷机,向室内传热 $Q_1 = W + Q_2 = W + \varepsilon W = (1 + \varepsilon)W$, 最大 Q_{1m} 要求制冷系数 ε 取最大值 $\varepsilon_m = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$. 故最大热流率 $\frac{dQ_{1m}}{dt}$ 为

$$\frac{dQ_{1m}}{dt} = \left[1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \right] \frac{dW}{dt} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \frac{dW}{dt}$$

房间平衡温度 T_1 由热平衡条件

$$\frac{dQ_{1m}}{dt} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \frac{dW}{dt} = \alpha(T_1 - T_2)$$

来确定. 解此关系可得 T_1 为

$$T_1 = T_2 + \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{dW}{dt} \right) + \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\left(\frac{dW}{dt} \right)^2 + 4\alpha T_2 \frac{dW}{dt}}.$$

3.2.2 一般 p - V 系统内能 U 与体积 V 的关系

卡诺定理除在研究热机效率和热学理论发展中很重要外,在具体处理一些热学问题中也十分简洁和有效.下面利用卡诺定理来求一般 p - V 系统内能 U 与体积 V 的关系.按照卡诺定理,不论作可逆循环的工作物质是什么,只要其循环过程是在高、低温热源温度分别为 T_1 和 T_2 下工作,则循环过程的效率的普遍关系为

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T_1}$$

这里 $\Delta T = T_1 - T_2$ 为高、低温热源的温度之差.

设一 p - V 系统的内能 U 是状态参量 T, V 的函数,即 $U = U(T, V)$,则 U 的微小改变量 dU 为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

量 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 是一定温度条件下内能随体积 V 的变化率,它反映着内能 U 随体积 V 的变化关系.我们来求 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 与系统的哪些因素有关.为此,设想 p - V 系统在温

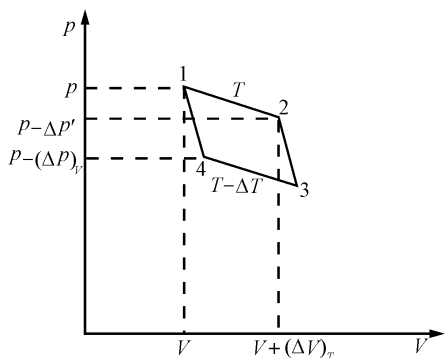


图 3.4

度 T 和 $(T - \Delta T)$ 两热源之间进行一个非常小的卡诺循环.此小卡诺循环在 p - V 图上由两个小的等温过程和两个小的绝热过程组成,由于此卡诺循环很小,在 p - V 图上此小循环曲线近似为一小平行四边形(见图 3.4).这小平行四边形所围的面积即为小卡诺循环一周所做的功 ΔW .在 $1 \rightarrow 2$ 小等温过程吸收的热量设为 $(\Delta Q)_T$,则小卡诺循环效率 η 为

$$\eta = \frac{\Delta W}{(\Delta Q)_T} = \left(\frac{\Delta T}{T} \right) \quad (3.2.3)$$

由图 3.4 可以看出 $\Delta W = (\Delta p)_V (\Delta V)_T$,由热力学第一定律可知从 $1 \rightarrow 2$ 小等温过程中吸收的热量 $(\Delta Q)_T$ 为

$$(\Delta Q)_T = (\Delta U)_T + \Delta W'$$

其中 $(\Delta U)_\tau$ 为1→2小等温过程内能改变量, $\Delta W'$ 为此小等温过程中系统对外做的功,它等于图3.4上12 [$V + (\Delta V)_\tau$] V 1 梯形面积,即 $\Delta W' = \frac{1}{2} [p + (p - \Delta p')] (\Delta V)_\tau$,所以

$$\begin{aligned} (\Delta Q)_\tau &= (\Delta U)_\tau + \frac{1}{2} [p + (p - \Delta p')] (\Delta V)_\tau \\ &= (\Delta U)_\tau + p(\Delta V)_\tau - \frac{1}{2} \Delta p' (\Delta V)_\tau \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

将 $\Delta W = (\Delta p)_v (\Delta V)_\tau$ 和(3.2.4)式代入(3.2.3)式,并稍加整理,可得

$$(\Delta p)_v (\Delta V)_\tau T = (\Delta U)_\tau \Delta T + p(\Delta V)_\tau \Delta T - \frac{1}{2} \Delta p' (\Delta V)_\tau (\Delta T)$$

忽略三次小量项并加以整理,即得

$$\frac{(\Delta U)_\tau}{(\Delta V)_\tau} = \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_\tau = T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v - p \quad (3.2.5)$$

(3.2.5)式为一般 p - V 系统内能 U 与体积 V 之间的普遍关系. 如果知道了 p - V 系统的状态方程 $F(p, V, T) = 0$, 即可求得 $\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v$ 进而求得 $\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_\tau$.

对于理想气体,其状态方程为 $pV = \nu RT$, 所以对理想气体有 $\left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v = \frac{\nu R}{V}$, 代入(3.2.5)式得出理想气体内能 U 与体积 V 之间有关系

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_\tau = T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v - p = \frac{\nu RT}{V} - p = 0$$

即理想气体内能只是温度的函数,与体积 V 无关,这正是焦耳定律的实验结果.

利用(3.2.5)式还可以求得 p - V 系统定压热容量 C_p 与定容热容量 C_v 之间的普遍关系. 由于内能 U 是参量 T, V 的函数 $U = U(T, V)$, 所以

$$\begin{aligned} dU &= \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_\tau dV \\ &= C_v dT + \left[T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v - p \right] dV \end{aligned} \quad (3.2.6)$$

由热力学第一定律及状态方程 $V = V(T, p)$ 可得

$$\bar{d}Q = dU + p dV = C_v dT + \left[T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v - p \right] dV + p dV$$

$$\begin{aligned}
 &= C_V dT + T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \left[\left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p dT + \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T dp \right] \\
 &= \left[C_V + T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \right] dT + T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T dp
 \end{aligned}$$

而

$$(\bar{d}Q)_p = \left[C_V + T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \right] (dT)_p$$

注意 $C_p = \frac{(\bar{d}Q)_p}{(dT)_p}$, 可得

$$C_p - C_V = T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (3.2.7)$$

对于理想气体, 由其状态方程 $pV = \nu RT$, 可容易求得理想气体的 $C_p - C_V = \nu R$, 这与 2.3 节中 (2.3.10) 式所得结果是一致的. 一般说, 从实验上测定容热容量 C_V 是比较困难的, 但可以从实验测出 C_p 和状态方程 $p = p(V, T)$, 通过 (3.2.7) 式算出 C_V .

3.2.3 热力学温标

在 1.3 节讨论温度测量时曾经指出, 要测量物体的温度, 就要建立一种温标, 而建立的经验温标在测量物体温度时, 因所选的测温物质和测温属性不同, 测得的物体温度值不完全相同, 因而人们希望建立一种与测温物质无关而测温属性又是各种物体都共同遵守的热性质的所谓绝对热力学温标. 开尔文首先从卡诺定理中看到了建立这种绝对热力学温标的可能性. 卡诺定理指出, 不管什么样的物质作为工作物质, 在高、低温物体之间作可逆循环的效率 $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 都相同, 且这效率 η 只决定于高、低温物体的温度, 这里 Q_1, Q_2 分别是在可逆循环过程中工作物质从高温物体吸收的热量和向低温物体释放的热量. 我们可以建立一种温标, 它给出高温物体温度为 θ_1 , 低温物体温度为 θ_2 . 按卡诺定理, 在这高、低温物体之间工作的可逆循环过程效率 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 只与 θ_1, θ_2 两温度有关, 因而 $\frac{Q_2}{Q_1}$ 也只与 θ_1 和 θ_2 有关, $\frac{Q_2}{Q_1}$ 与 θ_1, θ_2 的关系根据卡诺定理是与工作物质的性质无关的, 也就是说 $\frac{Q_2}{Q_1}$ 是温度 θ_1, θ_2 的普适函数, 亦即 $\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$. 下面来研究一下 $f(\theta_1, \theta_2)$ 的函数形式问题.

图 3.5 中三个划斜线的长方形表示三个温度不同的物体, 设它们的新温标温度分别为 θ_3, θ_1 和 θ_2 , 且 $\theta_3 > \theta_1 > \theta_2$. 用任何一种工作物质系统在三个物体的两两之间作可逆循环. 在每两个物体之间循环一周的过程中, 工作物质从高温物体吸收的热量与向低温物体释放的热量分别为图上所标的 Q 值. 这样, 根据上面从卡诺定理分析得出的结论, 应有如下三个关系式:

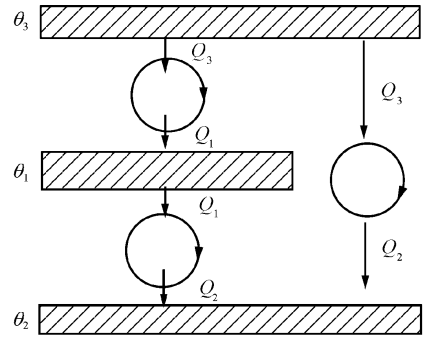


图 3.5

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_1), \quad \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2), \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_2)$$

用第一式除第三式得

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_3, \theta_2)}{f(\theta_3, \theta_1)}$$

将此式同第二式比较, 得

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_3, \theta_2)}{f(\theta_3, \theta_1)} = f(\theta_1, \theta_2)$$

对于任何 θ_3 值此式均必须成立. 这要求 $\frac{f(\theta_3, \theta_2)}{f(\theta_3, \theta_1)}$ 中分子分母的 θ_3 应该可以消去, 即普适函数 $f(\theta_1, \theta_2)$ 的函数形式应为

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)} \quad (3.2.8)$$

这里出现的函数 $F(\theta)$ 的具体函数形式单从上述关系是不能确定的, 因为如何给定物体的温度 θ 值还没有确定出来. 当然, 现在可以先规定一种办法定出物体的温度 θ 值, 再从 (3.2.8) 式确定出 $F(\theta)$ 的函数形式. 也可以先假设出 $F(\theta)$ 的一种具体函数形式, 再从 (3.2.8) 式来确定出一种给定物体温度 θ 值的办法. 开尔文建议取 $F(\theta) = C\theta$ 这种简单函数形式来定出一种确定物体温度 θ 的办法, 即确定出一种测量温度的新温标. 按照 $F(\theta)$ 与 θ 成比例的函数形式, 这种新温标给出的高、低温物体温度 θ_1, θ_2 与 Q_1, Q_2 之间满足关系

$$\frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3.2.9)$$

这个关系只给出了新温标确定的两个物体的温度比, 要给出物体的新温标的具体

温度值,还需要选定一个固定点,即选定一个容易复现的冷热状态并给定它的新温标温度值.我们可以把与所选定的固定点冷热状态相同的物体作为可逆循环过程的低温物体,其新温标温度值 θ_2 已经给定,则任何作为高温物体的新温标温度值 θ_1 由(3.2.9)式可知为

$$\theta_1 = \left[\frac{Q_1}{Q_2} \right] \theta_2$$

若要测定比固定点温度低的物体温度,可以把与所选定的固定点冷热状态相同的物体作为可逆循环过程中的高温物体,其新温标温度值 θ_1 已经给定,则任何作为低温物体的新温标温度值 θ_2 由(3.2.9)式可知为

$$\theta_2 = \left[\frac{Q_2}{Q_1} \right] \theta_1$$

这样,我们利用一个可以在两个高、低温物体之间作可逆循环过程的热力学系统,依据(3.2.9)式作为定标方程并选定一个固定点,就可以建立起一个新的温标,这种温标根据卡诺定理是与作可逆循环过程的工作物质性质无关的,这种温标称为**热力学温标**.热力学温标是开尔文提出的,故又称**开尔文温标**.这种温标的温度单位叫**开尔文**,简称**开**,用符号 K 表示.1954年,国际计量大会决定选择纯水的三相点作为热力学温标的固定点,并规定其温度值为 273.16K.

在上一章讨论以理想气体为工作物质的卡诺循环时,以理想气体温标给出卡诺循环过程中的高、低温热源(物体)温度分别为 T_1 和 T_2 的情况,得出可逆卡诺循环的效率 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$,即 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$,现在热力学温标的定标方程为 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$,即在可逆的卡诺循环中可以看出,两种温标确定的温度值是成比例的,而这两种温标又选了相同的固定点(纯水的三相点),并赋予固定点相同的温度值(273.16K).这样,热力学温标和理想气体温标在理想气体温标所能适用的范围内一定是完全一致的,即 $T = \theta$.但是热力学温标是建立在理想的可逆循环过程基础上的,所以热力学温标实际上是一种不能实现的理论上的一种温标.实际上,在使用中都是用理想气体温标来代表热力学温标,而且以后在使用中,我们不再去区分它们,并用符号 T 表示它们所确定的物体温度,温度单位均取开(K).当然,如果热力学温标不取 $F(\theta) = C\theta$ 这种简单函数形式,或者热力学温标不同理想气体温标一样取纯水的三相点作固定点且赋予这固定点相同的温度值 273.16K,热力学温标与理想气体温标就不一致了.但根据卡诺定理定出的热力学温标仍是与测温性质无关的温标.

3.3 克劳修斯的等式与不等式

热力学第二定律指出,自然界的实际热过程都是非平衡态的不可逆过程,这种过程都有其特定的自发进行方向,其逆过程不可能靠系统本身自发进行,外界物体的作用虽然可以消除这种过程对系统造成的后果,但必在外界物体中产生新的后果.总之,实际热过程是有特定自发进行方向的过程,它沿其自发方向进行的过程一旦发生,其所产生的后果将永远无法完全消除,系统与外界不可能再同时回到它们的初始状态.但从理论上说还有一种无摩擦耗散的准静态过程(以后凡未加特别说明,准静态过程都是指无摩擦准静态过程),这是一种理想过程,实际过程只可能做到尽可能接近它.这种准静态过程,在外界条件控制下,其正、反过程都是可以进行的,正过程对系统和外界造成的影响,在反过程中可以完全消除,系统和外界可以再回到它们的初始状态.这是一种可逆过程,正、反过程间并没有什么实质性差异.由这种准静态可逆过程组成的循环可以正向循环也可以反向循环,称为可逆循环,像卡诺循环.由部分或全部实际不可逆热过程组成的循环称为不可逆循环,各种实际的循环过程都是不可逆循环过程.从热力学第二定律直接推出的卡诺定理看,这种可逆过程和不可逆过程的差异可以通过可逆循环过程和不可逆循环过程的效率差异表现出来.在只和高、低温两个热源进行热量交换的可逆循环过程的效率 η_r 满足关系

$$\eta_r = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

或

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

不可逆循环过程的效率 η_{ir} 满足关系

$$\eta_{ir} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

或

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

综合可逆和不可逆两种循环情况,对于在循环过程中只和高、低温两个热源进行热量交换的循环过程,满足关系

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

或者说满足关系

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad (3.3.1)$$

(3.3.1)式是只与温度为 T_1 和 T_2 的两个热源进行热量交换的循环过程中,热力学系统受热力学第二定律约束应该遵守的一个普遍关系. 关系中“=”号适用于可逆循环过程,“>”号适用于不可逆循环过程, Q_1 和 Q_2 分别为系统在一周循环过程从高温热源 T_1 吸收的热量与向低温热源 T_2 释放的热量.(3.3.1)式中的 Q_2 为作循环的热力学系统在循环过程与温度为 T_2 的热源热接触过程中向热源 T_2 释放的热量.如果把 Q_2 代表的物理含义由向热源 T_2 释放的热量改为系统从热源 T_2 吸收的热量,则(3.3.1)式中的 Q_2 应改变为 $-Q_2$ (释放等于负的吸收),这样,(3.3.1)式改写为

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (3.3.2)$$

这里“=”号适用于可逆循环过程,“<”号适用于不可逆循环过程. 系统从热源吸收的热量 Q 同热源的溫度 T 之比 $\frac{Q}{T}$ 叫做热温比.(3.3.2)式表明,一个任意热力学系统在只和两个热源热接触进行热交换的循环过程中,系统循环一周的热温比之和不可能大于零. 对于不可逆循环,热温比之和小于零;对于可逆循环,热温比之和等于零. 这个结论是热力学第二定律导致的结果. 实际上,这个结论不只对系统只与两个外界热源进行热交换的循环过程成立,对于任何循环过程都是成立的,这是热力学第二定律导致的循环过程遵守的普遍规律.

现在先来证明任何可逆循环过程中热力学系统循环一周,从外界热源吸收的热量与热源温度之比的和恒等于零. 由于可逆循环过程是准静态循环过程,所以它可以在 p - V 图上以闭合曲线表示出. 图 3.6 中的光滑闭合曲线表示一个任意的可逆循环过程曲线,这个可逆循环曲线所围的面积可以被分割成一系列非常小的可逆卡诺循环(两个等温过程和两个绝热过程组成的循环). 我们把其中的第 i 个小可逆卡诺循环放大在图 3.6 中右上角. 这些非常小的可逆卡诺循环都是按一定要求选取的. 以第 i 个小可逆卡诺循环为例,我们要求小卡诺循环曲线中的一段曲线 $a_i e_i f_i g_i b_i$ 过程中从外界热源 T_{1i} 等温膨胀吸收的热量 ΔQ_{1i} 和对外所做的功 ΔW_{1i} 分别和实际讨论的可逆循环曲线中 $a_i b_i$ 段过程从外界吸收的热量 $\Delta Q_{a_i b_i}$ 和对外做的功 $\Delta W_{a_i b_i}$ 相等. 这种要求是可以达到的,只要在取等温曲线 $e_i g_i$ 时,使

$a_i e_i f_i a_i$ 曲线所围的面积与 $b_i g_i f_i b_i$ 曲线所围的面积相等(见图 3.6 中右上角 p 角的放大图), 这样小可逆卡诺循环曲线上 $a_i e_i f_i g_i b_i$ 段曲线过程和所讨论的可逆循环曲线上 $a_i b_i$ 段过程在对外做功和从外界吸收热量方面就会是完全相同的, 即

$$\Delta W_{1i} = \Delta W_{a_i b_i}, \quad \Delta Q_{1i} = \Delta Q_{a_i b_i}$$

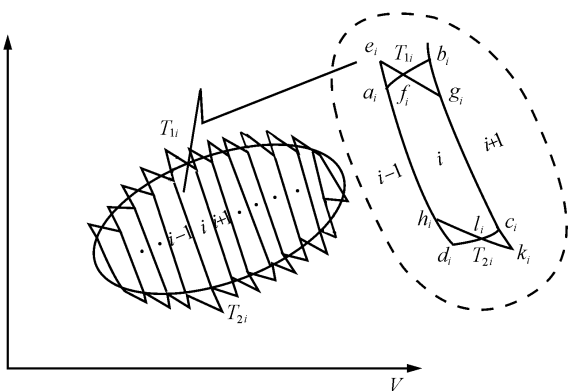


图 3.6

其中第一个等式从 p - V 图上即可以看出来, 而第二个等式可以从两段曲线过程的初、终态相同且对外做功相等并由热力学第一定律得知, 即 $\Delta Q_{a_i b_i} =$

$(U_{b_i} - U_{a_i}) + \Delta W_{a_i b_i} = (U_{b_i} - U_{a_i}) + \Delta W_{1i} = \Delta Q_{1i}$. 因此, 从做功和与外界交换热量看, 完全可以用小卡诺循环的 $a_i e_i f_i g_i b_i$ 曲线段过程代替所讨论的循环中的 $a_i b_i$ 段曲线过程. 同样, 也可以把图 3.6 右上角放大图中的 $c_i d_i$ 段曲线过程用小可逆卡诺循环中 $c_i k_i l_i h_i d_i$ 曲线段过程来代替. 至于第 i 个小可逆卡诺循环中的 $h_i a_i$ 和 $g_i c_i$ 两段曲线过程, 由于它们分别又在第 $i-1$ 个和第 $i+1$ 个小可逆卡诺循环中反向进行, 所以它们总的作用被抵消了. 这样, 可以得出如下结论: 一个任意的可逆循环过程总可以用一系列非常小的可逆卡诺循环过程总的合成结果来表示. 任何可逆循环过程循环一周, 工作物质系统的热温比之和就等于一系列非常小的可逆卡诺循环过程的热温比的总和. 若任意可逆循环过程中一段元过程工作物质系统从外界吸收的热温比用 $\frac{dQ}{T}$ 表示, T 为外界热源温度, dQ 为系统从此热源吸收的热量, 则可逆循环过程循环一周工作物质系统从外界热源得到的热温比之和为

$$\oint_r \frac{dQ}{T} = \sum_i \left[\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} \right] \quad (3.3.3)$$

积分号下角“ r ”表示对一个可逆循环过程积分一周, 而 $\left[\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} \right]$ 为该可逆循环过程被划分成的一系列小可逆卡诺循环中的第 i 个小可逆卡诺循环的热温比之和, T_{1i}, T_{2i} 为第 i 个小可逆卡诺循环过程中的高、低温热源的溫度, ΔQ_{1i} 和 ΔQ_{2i} 为工作物质系统在第 i 个小可逆卡诺循环的高、低温热源吸收的热量. 由(3.3.2)式可知, 对小可逆卡诺循环, $\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$. 所以从(3.3.3)式可以得出, 任何可

逆循环过程循环一周的热温比之和恒满足关系

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3.3.4)$$

可逆循环所遵守的这一关系称为克劳修斯恒等式。这里顺便指出, (3.3.4) 式中的温度 T 为外界热源的温度, 但在准静态可逆循环过程中, 系统与外界要时时满足热平衡条件, 所以这里的温度 T 既是外界热源的温度, 又可看成是工作物质系统的温度。

任何不可逆循环过程必定是部分或全部由非平衡态的不可逆过程组成的。对这种循环过程如果也仿照上面对可逆循环过程的讨论办法, 把循环过程用分割成的一系列小卡诺循环的总合成结果来表示, 那么, 这一系列小卡诺循环中一定是部分或全部是不可逆小卡诺循环。而从 (3.3.2) 式中可以知道, 对于不可逆卡诺循环 (由两个不可逆等温过程和两个不可逆绝热过程组成的循环) 其循环一周的热温之和总是小于零, 所以, 表示任何不可逆循环过程的一系列小卡诺循环中, 哪怕只有一个小卡诺循环是不可逆小卡诺循环, 则这一系列小卡诺循环的热温比之总和也一定是小于零的。因此, 不可逆循环过程中不管是部分或是全部的过程是不可逆的非平衡态过程组成的, 这种循环过程循环一周的热温比之和必定小于零, 即任何不可逆循环过程必须遵守如下规律:

$$\oint_{\text{ir}} \frac{dQ}{T} < 0 \quad (3.3.5)$$

积分号下角“ir”表示对不可逆循环过程积分一周。不可逆循环过程遵守的 (3.3.5) 式称为克劳修斯不等式。

综合 (3.3.4) 式和 (3.3.5) 式, 循环过程必遵守关系式:

$$\oint_c \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (3.3.6)$$

积分是沿循环过程曲线 c 积分一周, 其中“=”号适用于可逆循环过程, “<”号适用于不可逆循环过程。

克劳修斯等式与不等式, 是热力学第二定律在可逆循环过程与不可逆循环过程中的反映, 它不仅在下节将要讨论的熵的概念和熵增加原理中非常重要, 在具体处理热学问题中也常使用。

例 3.2 有两个相同的物体, 其热容量 C 与温度无关, 初始时两物体的温度分别为 T_1 和 T_2 ($T_1 > T_2$)。现在以这两个物体分别作为高、低温热源驱动一可逆热机运行, 最后当两物体温度达到相同温度 T_f 时, 热机停止工作。(a) 求 T_f ; (b) 求热机输出的总功。

解 (a) 由于在两热源间工作的热机是可逆热机,故若热机工作物质循环一周从高、低温热源吸收的热量分别为 dQ_1 和 dQ_2 ,则由(3.3.2)式可得

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

T_1, T_2 分别为工作物质系统吸收 dQ_1, dQ_2 热量时的高、低温物体的温度. 由于 $dQ_1 = CdT_1, dQ_2 = CdT_2$,所以上式可写成

$$C \frac{dT_1}{T_1} = - C \frac{dT_2}{T_2}$$

两边对两物体的温度变化过程积分,得

$$\int_{T_1}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1} = - \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT_2}{T_2}$$

积分后稍加整理,即可得两物体最后达到的相同温度 T_f 为

$$T_f = \sqrt{T_1 \cdot T_2}$$

(b) 由能量守恒可得热机对外输出的功为

$$\begin{aligned} W &= C(T_1 - T_f) - C(T_f - T_2) = C(T_1 - 2T_f + T_2) \\ &= C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 \end{aligned}$$

3.4 熵与熵增加原理

3.4.1 熵的定义

克劳修斯恒等式指出,一个热力学系统经历一个任意的准静态循环过程(可逆循环过程)一周,其热温比之和恒等于零,即

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

正如前面已指出的,由于准静态循环过程经过的状态都是平衡态,系统在经历每个状态时都要同接触的外界物体满足热平衡条件,所以准静态元过程中的热温比 $\frac{dQ}{T}$ 的温度 T 既是外界热源的温度,也是工作物质系统的温度. 需要指出,对非准静态元过程的热温比 $\frac{dQ}{T}$ 中的温度 T 仅指外界热源的温度,这种情况下系统的温度与外界热源的温度一般是不同的. 由于一个热力学系统(即工作物质系统)经历任何

准静态循环过程一周的热温比之和总是等于零,这将引出一个非常重要的态函数物理量——熵。

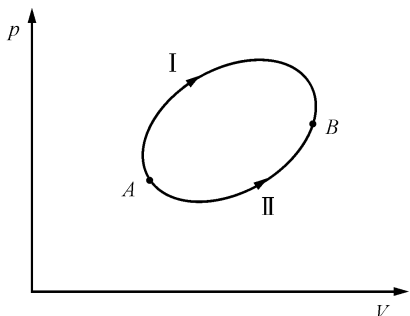


图 3.7

由于任何准静态循环过程的热温比之和等于零,这就意味着一个热力学系统从状态 A 经过准静态过程到状态 B 的热温比之和与具体经过的准静态过程路径无关. 从图 3.7 看,从状态 A 到状态 B 不管具体经过的准静态过程是 $A I B$ 还是 $A II B$,其热温比之和是相同的,即

$$\int_{A I}^B \frac{\bar{d}Q}{T} = \int_{A II}^B \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (3.4.1)$$

之所以有此结论是由于(3.4.1)式是准静态循环过程的热温比之和等于零的另一种表示. 因为从态 A 沿 I 过程至 B 再由 B 沿 II 过程反向至 A 为一准静态循环过程,且其热温比之和为零,即

$$\int_{A I}^B \frac{\bar{d}Q}{T} + \int_{B II}^A \frac{\bar{d}Q}{T} = \oint_r \frac{\bar{d}Q}{T} = 0$$

故有

$$\int_{A I}^B \frac{\bar{d}Q}{T} = - \int_{B II}^A \frac{\bar{d}Q}{T} = \int_{A II}^B \frac{\bar{d}Q}{T}$$

(3.4.1)式表明,当一个系统的初态 A 和终态 B 一定,则沿连接 A, B 两状态的任何准静态过程的热温比之和就一定了,与具体积分所沿的准静态过程路径无关,完全由初态和终态两个状态所决定. 这和保守力场中保守力所做的功与路径无关完全由初始位置和终了位置决定,因而导致一个位置函数的势能出现完全相似. 显然, $\int_{A r}^B \frac{\bar{d}Q}{T}$ 只与初态 A 和终态 B 有关而与连接此二状态的准静态过程 r 无关表明,这里也存在一个新的状态函数 S , 而 $\int_{A r}^B \frac{\bar{d}Q}{T}$ 正是此状态函数 S 在终态 B 的函数值 S_B 和初态 A 的函数值 S_A 之差,即

$$S_B - S_A = \int_{A r}^B \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (3.4.2)$$

而(3.4.2)式的微分形式为

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (3.4.3)$$

这里引出的这个状态函数 S 称为熵函数,或简称熵,而(3.4.2)式和(3.4.3)式就

是熵的定义公式. 熵这个物理量是由热力学第二定律引出的重要物理量, 它与内能相似, 完全是由系统状态所确定的量. 一定系统状态对应一定的熵值, 它与状态如何形成或者状态形成的历史无关. 系统状态用一组状态参量来描述, 熵就是这一组状态参量的函数. 从定义公式(3.4.3)式看, dS 是系统经历准静态元过程前、后的两个无限靠近状态的熵变化量(或熵差), dS 是状态参量的全微分. 而 dQ 是系统在经历准静态元过程中从外界吸收的微小热量, dQ 不仅与准静态元过程发生前、后状态有关, 还与具体准静态元过程有关, 它不是状态参量的全微分, 但 dQ 与 $\frac{1}{T}$ 的乘积却变成与具体元准静态过程无关的状态参量的全微分. 这就是说, $\frac{1}{T}$ 是 dQ 的积分因子. 同时从(3.4.3)式还可以看出, 系统在准静态元过程中从外界吸收热量 $dQ > 0$, 系统的熵增加 $dS > 0$; 系统向外释放热量 $dQ < 0$, 系统的熵减小; 系统经过绝热准静态过程 $dQ = 0$, 系统的熵不变. 熵这个物理量与内能和焓相似, 是个广延量, 即系统的熵等于系统各个组成部分的熵的和. 从熵的定义公式还可以看出, 熵的单位是能量单位被温度单位除, 在国际单位制中熵的单位为焦耳/开(简称为 J/K), 本书有时也使用单位卡/开(简称为 cal/K).

从熵的定义公式(3.4.2)和(3.4.3)看, 熵是通过熵差来定义的, 因此, 从(3.4.2)式还不能完全确定系统各个状态的熵值. 只有设定某个选定的状态 A 作为参考状态并设定其熵值 S_A 后, 任一状态 B 的熵值 S_B 才能确定为

$$S_B = S_A + \int_{A \rightarrow B} \frac{dQ}{T} \quad (3.4.4)$$

至于选系统的哪个状态为参考状态并如何设定参考状态的熵值, 可视处理问题的方便而定.

3.4.2 熵与熵差的计算

我们讨论求 p - V 系统的熵. 若选 T, V 作为状态参量, 即熵是 T, V 的函数, $S = S(T, V)$. 如果选定 (T_0, V_0) 状态为参考状态, 且设状态 (T_0, V_0) 的熵值为 S_0 , 则状态 (T, V) 的熵 $S(T, V)$ 由(3.4.4)式可知为

$$S(T, V) = S_0 + \int_{(T_0, V_0) \rightarrow (T, V)} \frac{dQ}{T} \quad (3.4.4')$$

在求熵 $S(T, V)$ 中, 要特别注意上式中积分的计算. 积分从参考状态 (T_0, V_0) 积到要求熵的状态 (T, V) 必须沿准静态过程进行积分, 这准静态过程可以是任意的准静态过程, 只要它能把参考状态 (T_0, V_0) 和要求熵的状态 (T, V) 连起来. 作为例子, 下面我们求理想气体的熵.

设有 ν mol 理想气体系统, 选 T, V 作为系统的状态参量, 状态 (T_0, V_0) 的熵

设为 S_0 , 我们来求状态 (T, V) 的熵 $S(T, V)$. 由(3.4.4')式可知 $S(T, V)$ 为

$$S(T, V) = S_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \frac{\bar{d}Q}{T}$$

由热力学第一定律知

$$\bar{d}Q = dU + p dV$$

对于理想气体 $dU = C_V dT$, $p = \frac{\nu RT}{V}$, 故

$$\bar{d}Q = C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV$$

代入上面积分公式, 得

$$S(T, V) = S_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \left[C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \right]$$

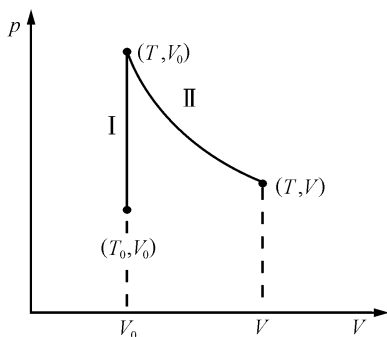


图 3.8

这里 C_V 为 ν mol 理想气体系统的定容热容量. 积分所沿的准静态过程可设想为: 从 (T_0, V_0) 状态沿准静态等容过程 I 到 (T, V_0) 状态, 然后再从 (T, V_0) 经过准静态等温过程 II 到 (T, V) 状态 (见图 3.8). 这样, 上面的 $S(T, V)$ 积分表达式可写成:

$$S(T, V) = S_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V_0)} \left[C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \right]$$

$$+ \int_{(T, V_0)}^{(T, V)} \left[C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \right]$$

第一个积分是沿准静态等容过程, 所以积分中 $dV = 0$, 第二个积分是沿准静态等温过程, 所以积分中 $dT = 0$. 故有

$$\begin{aligned} S(T, V) &= S_0 + \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + \nu R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} \\ &= S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \\ &= C_V \ln T + \nu R \ln V + C_1 \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

这里常数 $C_1 = S_0 - C_V \ln T_0 - \nu R \ln V_0$. 如果注意到理想气体系统有关系 $V = \frac{\nu RT}{p}$, $V_0 = \frac{\nu RT_0}{p_0}$ 和 $C_p = C_V + \nu R$, 则理想气体系统的熵也可以表示成以 T, p 为

状态参量的函数形式,即

$$\begin{aligned}
 S &= S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \\
 &= S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{T p_0}{T_0 p} \\
 &= S_0 + (C_V + \nu R) \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} \\
 &= C_p \ln T - \nu R \ln p + C_2
 \end{aligned} \tag{3.4.6}$$

这里常数 $C_2 = S_0 - C_p \ln T_0 + \nu R \ln p_0$, C_p 为 ν mol 理想气体系统的定压热容量.

如果利用理想气体的状态方程 $pV = \nu RT$ 或 $T = \frac{pV}{\nu R}$, 将 $T_0 = \frac{p_0 V_0}{\nu R}$ 代入(3.4.5)式,则理想气体系统的熵也可以表示成以 p, V 作为状态参量的函数形式,即

$$\begin{aligned}
 S &= S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \\
 &= S_0 + C_V \ln \frac{pV}{p_0 V_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \\
 &= S_0 + C_V \ln \frac{p}{p_0} + (C_V + \nu R) \ln \frac{V}{V_0} \\
 &= C_V \ln p + C_p \ln V + C_3
 \end{aligned} \tag{3.4.7}$$

这里常数 $C_3 = S_0 - C_V \ln p_0 - C_p \ln V_0$. (3.4.5), (3.4.6)和(3.4.7)式是常用的理想气体的熵公式,利用它们可以根据参考状态(T_0, p_0, V_0)和它的熵值 S_0 求任何状态(T, p, V)的熵值,也可以求理想气体系统在一个过程前后状态的熵变化量.譬如,理想气体系统从初态(T, V_A)经过等温膨胀过程到状态(T, V_B),过程前后状态的熵变化量(熵差)由(3.4.5)式得 $\Delta S = S_B - S_A = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A}$.

计算各种系统在热力学过程前后状态的熵变量(熵差)是一个很重要的问题,因为根据过程中的熵变化量可以判断实际热过程的方向问题.下面我们计算一些系统的熵差问题.

例 3.3 1kg 水从压强 $p_0 = 1$ atm 和温度 $T_0 = 273$ K 状态,经一热过程到压强 $p = 1$ atm 和温度 $T = 373$ K 状态,已知水的定压比热容 $c_p = 1$ cal/(g·K). 求过程前后状态的熵差.

解 计算熵差的基本公式是(3.4.2)式,即

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{A \tau}^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

计算熵差主要是计算积分 $\int_{A \tau}^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}$, 而计算此积分一定要找到一个把状态 A 和状态 B 连起来的准静态过程, 并沿这准静态过程的路径积分.

设 1 kg 水的状态 A 为 $p_0 = 1 \text{ atm}$ 和 $T_0 = 273 \text{ K}$, 状态 B 为 $p = 1 \text{ atm}$ 和 $T = 373 \text{ K}$. 设想连接这两个状态的准静态过程为等压准静态过程, 因而等压准静态过程中一元过程有关系 $\mathrm{d}Q = C_p \mathrm{d}T = M c_p \mathrm{d}T$, 这里 M 为水的质量. 则由上面熵差基本公式得

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_B - S_A = \int_{A(\tau_0) \tau}^{B(\tau)} M c_p \frac{\mathrm{d}T}{T} = M c_p \ln \frac{T}{T_0} \\ &= 1000 \times 1 \times \ln \frac{373}{273} \text{ cal/K} = 312 \text{ cal/K} \end{aligned}$$

例 3.4 两个相同的物体 A 和 B , 其热容量为 C . 两物体开始时的温度分别为 T_1 和 T_2 ($T_1 > T_2$), 热接触后发生热传导, 最后达到热平衡态 (见图 3.9). (1) 在热传导过程中, A, B 两物体各自的熵改变量是多少? (2) 证明: A, B 两物体组成的系统在热传导过程中熵的变化量大于零.

解 (1) 先求 A, B 物体在热传导过程中各自的熵变量. A, B 物体的热传导是在外界大气压 p_0 的等压作用下进行的. 如果忽略热传导过程中 A, B 物体同外界的热量交换, 则 A, B 达到热平衡时的温度 T_f 显然满足关系

$$C(T_1 - T_f) = C(T_f - T_2)$$

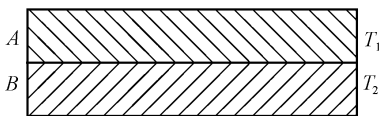


图 3.9

即

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

在热传导过程中 A 物体由状态 (T_1, p_0) 变化到状态 (T_f, p_0) , B 物体由状态 (T_2, p_0) 变化到 (T_f, p_0) . 因 A, B 物体在热传导过程中有明显温度差, 所以 A, B 在热传导中所经历的实际过程都是非平衡态过程, 而求它们各自的熵变化量 ΔS_A 和 ΔS_B 时求积分式

$$\Delta S_A = \int_{(T_1, p_0) \tau}^{(T_f, p_0)} \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

$$\Delta S_B = \int_{(T_2, p_0)}^{(T_f, p_0)} \frac{\bar{d}Q}{T}$$

中的积分必须沿准静态过程路径积分. 为此设想物体 A 从状态 (T_1, p_0) 到状态 (T_f, p_0) 是经过与从温度 T_1 到温度 T_f 逐次缓慢降低温度的无限多外界热源逐次热接触, 等压准静态地从状态 (T_1, p_0) 过渡到状态 (T_f, p_0) 的. 在等压准静态过程的元过程中, 物体 A 从外界吸收热量 $\bar{d}Q = C dT$, 代入上述的 ΔS_A 积分式积分, 得

$$\Delta S_A = \int_{(T_1, p_0)}^{(T_f, p_0)} \frac{\bar{d}Q}{T} = C \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_1} = C \ln \frac{T_1 + T_2}{2 T_1}$$

$\Delta S_A < 0$, 在热传导过程中 A 物体的熵减小了. 同理分析, 可得物体 B 在热传导过程中的熵变化量 ΔS_B 为

$$\Delta S_B = \int_{(T_2, p_0)}^{(T_f, p_0)} \frac{\bar{d}Q}{T} = C \int_{T_2}^{T_f} \frac{\bar{d}Q}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_2} = C \ln \frac{T_1 + T_2}{2 T_2}$$

因 $T_2 < T_1$, 所以 $\Delta S_B > 0$, 在热传导中 B 物体的熵增加了.

(2) 现在把 A, B 两物体合成一个系统, 研究这个系统在热传导过程中的熵变量. 由于熵是广延量, 合成系统的熵 S_{AB} 是物体 A, B 的熵之和, 即

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

在热传导过程中合成系统的熵变化量 ΔS_{AB} 应为

$$\begin{aligned} \Delta S_{AB} &= \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{T_1 + T_2}{2 T_1} + C \ln \frac{T_1 + T_2}{2 T_2} \\ &= C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \end{aligned}$$

由于 $(T_1 - T_2)^2 = T_1^2 + T_2^2 - 2 T_1 T_2 > 0$, 所以 $T_1^2 + T_2^2 > 2 T_1 T_2$. 当然 $T_1^2 + T_2^2 + 2 T_1 T_2 = (T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2$, 故 $\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} > 1$. 故有

$$\Delta S_{AB} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} > 0$$

在热传导过程中, 由涉及热传导过程的物体组成的系统的熵变化量总是大于零的, 系统的熵总是增加的.

例 3.5 一块质量为 100g 的冰, 在 1 atm 和 0°C 状态下与一温度为 100°C 的热源热接触, 使冰变成了 1 atm, 100°C 的 100g 水. 已知冰在 1 atm 下的熔解热 $l_m =$

80 cal/g, 水从 0°C 到 100°C 的定压比热容 $c_p = 1.00 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$. 试求 (1) 水在这变化过程中的熵变化量; (2) 热源在这过程中的熵变化量; (3) 水和热源合成为一个系统时, 这系统在过程中的熵变化量.

解 (1) 冰从 0°C 变化到水 100°C 过程中经历从 0°C 的冰到 0°C 的水的物态变化过程, 因而需吸收熔解热. 而且从 0°C 的冰变到 100°C 的水而从 100°C 热源吸收热量的实际过程都是非准静态过程, 但求水的熵变化要求沿准静态过程路径积分. 设想 100g 的冰从 1 atm, 0°C 状态变化到 1 atm, 100°C 状态的 100g 水经历的准静态过程是这样的过程: 1 atm, 0°C 的 100g 冰与一温度比 0°C ($T = 273\text{K}$) 高无限小的热源热接触, 等温准静态地吸收热量 $\Delta Q = Ml_m$, 变成了 100g, 0°C, 1 atm 的水. 在这个过程中水的熵变化量 $\Delta S_{\text{冰}} = \frac{\Delta Q}{T_1} = \frac{Ml_m}{T_1}$, 这里 M 为冰的质量, $T_1 = 273\text{K}$. 然后, 100g 的水从状态 0°C, 1 atm 经过等压准静态过程变化到状态 100°C, 1 atm. 类似于例 3.3 的分析方法可得, 在这一过程中水的熵变化量 $\Delta S_{\text{水}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = Mc_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = Mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$, 这里 $T_2 = 373\text{K}$. 故水在这总的变化过程中熵的变化量 $\Delta S_{\text{水总}}$ 为

$$\Delta S_{\text{水总}} = \Delta S_{\text{冰}} + \Delta S_{\text{水}} = \frac{Ml_m}{T_1} + Mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

将 $M = 100\text{g}$, $l_m = 80 \text{ cal/g}$, $c_p = 1.00 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$, $T_1 = 273\text{K}$, $T_2 = 373\text{K}$ 代入 $\Delta S_{\text{水总}}$ 公式, 得

$$\Delta S_{\text{水总}} = 60.5 \text{ cal/K}$$

(2) 计算热源在整个过程中的熵变化量, 需要先计算热源在这个过程中向冰、水释放的总热量, 显然这热量 $\Delta Q = Ml_m + Mc_p(T_2 - T_1)$. 设想热源与一个温度比热源温度 T_2 小无限小量的另一热源热接触经过等温准静态过程释放 ΔQ 热量 (即吸收 $-\Delta Q$ 热量), 故在这过程中热源的熵变化量为

$$\Delta S_{\text{热}} = -\frac{\Delta Q}{T_2} = -\frac{1}{T_2} [Ml_m + Mc_p(T_2 - T_1)]$$

将 T_1 , T_2 , M , l_m 和 c_p 的数据代入上式, 得

$$\Delta S_{\text{热}} = -48.2 \text{ cal/K}$$

(3) 根据熵的广延性, 热源与水合成的总系统在整个热过程中熵的变化量 ΔS 为

$$\Delta S = \Delta S_{\text{水总}} + \Delta S_{\text{热}} = 12.3 \text{ cal/K}$$

3.4.3 热力学基本方程与 T - S 图

熵这个物理量的引出实质上是热力学第二定律在准静态过程中的反映. 系统在准静态过程中的一个元过程吸收的热量 δQ 与系统经过这元过程引起的熵变化量 dS 是联系在一起的, $dS = \frac{\delta Q}{T}$, 或 $\delta Q = TdS$, 这里 T 是系统经过这元过程时的温度(或外界热源的溫度). 因此, 对准静态元过程的热力学第一定律 $\delta Q = dU - \delta W$ 可以改写成

$$TdS = dU - \delta W$$

δW 是在元过程中外界对系统做的功. 对于 p - V 系统的准静态元过程热力学第一定律可表示为

$$TdS = dU + pdV \quad (3.4.8)$$

这个方程不仅包含能量守恒与转换的热力学第一定律, 而且也反应了热力学第二定律的内容, 是平衡态热力学中的基本方程, 称为**热力学基本方程**.

对于 p - V 系统的平衡态常以压强 p 和体积 V 作为状态参量来描述, 而把系统的其他物理量如温度 T 、内能 U 、熵 S 等都作为状态函数, 即作为 p , V 的函数, 其实这并非是必需的. 对于只需两个参量即可以描述系统状态的简单 p - V 系统来说, 为处理问题方便, 可从 p , V , T , U 和 S 这些与状态相对应的物理量中随意取其两个量作为描述状态的状态参量, 而把其他量作为态函数, 都是可以的. 譬如, 我们可以把 T , S 作为状态参量, 而把 p , V , U 量都看作 T , S 的函数, 或者把 U , V 作为状态参量, 把 p , T , S 等量作为 U , V 的函数, 只要对问题的处理方便都可以. 若以 U , V 作为状态参量, 则系统的熵 S 是内能 U 和体积 V 的函数, 即 $S = S(U, V)$. 熵函数的全微分 dS 为

$$dS = \left[\frac{\partial S}{\partial U} \right]_V dU + \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_U dV$$

而(3.4.8)式的热力学基本方程可写成

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$$

比较 dS 的这两种表示式, 可得

$$\left[\frac{\partial S}{\partial U} \right]_V = \frac{1}{T} \quad \text{或} \quad T = \left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V \quad (3.4.9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \quad (3.4.10)$$

(3.4.9)式表明,温度 T 是系统体积一定时内能对熵的变化率,这常被看作是温度 T 的宏观定量定义.

有时在处理 p - V 简单系统的热学问题中,用 T, S 作状态参量处理问题更为方便,这种情况下系统的平衡状态由温度 T 和熵 S 来描述,一定 T, S 值表示系统的

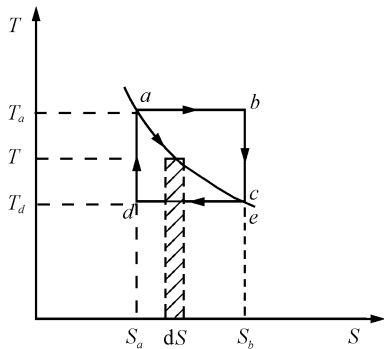


图 3.10

的一个平衡状态,与系统状态相对应的其他量都是 T, S 的函数. 类似于用 p, V 作状态参量时用 p - V 图上的点表示系统平衡状态,现在可以以 T 为纵轴,以 S 为横轴建立起系统的 T - S 图(见图 3.10). 图上的一点也表示系统的一个平衡状态,图上点 a 就表示 (T_a, S_a) 状态,图上从 a 到 e 带箭头的曲线表示系统从状态 a 到状态 e 的一个准静态过程. 由于 $dQ = TdS$,所以绝热准静态过程($dQ = 0$)是 S 值一定的过程,如图 3.10 上 da 和 bc 过程. 而等温准静态过程为 T 值一定的过程,如图 3.10 上 ab

和 cd 过程. 显然图上 $abcda$ 过程就是高、低温热源温度分别为 T_a 和 T_d 的一个卡诺循环过程. 由于 $TdS = dQ$,从 T - S 图上看即准静态过程曲线上一段线元与 S 轴间的一条很窄的长方形面积(见图 3.10 中带阴影的小窄条),所以,系统在 ae 准静态过程中从外界吸收的热量 Q 为

$$Q = \int_a^e TdS$$

在 T - S 图上由 ae 过程曲线和 S 轴之间的面积来表示. 而一个准静态循环过程循环一周系统从外界吸收的总热量 $Q = \oint TdS$,在 T - S 图上即为该准静态循环闭合曲线所包围的面积. 譬如图 3.10 中 $abcda$ 卡诺循环循环一周从高、低温热源吸收的总热量 $Q = Q_1 - Q_2 = T_a(S_b - S_a) - T_d(S_b - S_a) = (T_a - T_d)(S_b - S_a)$,在图上就是 $abcda$ 矩形曲线所包围的面积,而系统在卡诺循环中在高温热源 T_a 吸收的热量 $Q_1 = T_a(S_b - S_a)$. 所以这个卡诺循环的效率 $\eta = \frac{Q}{Q_1} = \frac{T_a - T_d}{T_a} = 1 -$

$\frac{T_d}{T_a}$. 通过对这个卡诺循环效率的讨论,可以看出在处理有些平衡态热力学问题时,利用 T - S 图讨论问题是很方便的.

3.4.4 熵增加原理与熵的统计解释

1. 熵增加原理

我们在 3.1 节中已经讨论过实际的热力学过程都是不可逆的非准静态过程(或叫非平衡态过程),都有自己的自发进行方向.热力学第二定律就是阐述实际热过程这种不可逆性规律的定律.而理想的准静态过程(指无摩擦耗散效应的准静态过程)都是可逆过程.由热力学第二定律直接导致的克劳修斯等式和不等式,通过可逆循环与不可逆循环过程中的热温比之和的不同,把可逆的准静态过程和实际的不可逆非准静态过程作了区分.由于准静态循环过程遵守克劳修斯的恒等式

$\oint \frac{dQ}{T} = 0$,从而引出态函数熵.从初态 a 到终点 b 的任何可逆过程的热温比之和

都等于终、始态的熵差 $(S_b - S_a) = \int_{a \rightarrow b} \frac{dQ}{T}$,而可逆的准静态元过程的熵变化

$dS = \frac{dQ}{T}$.从克劳修斯的不等式 $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ 来

看,其积分的不可逆循环过程曲线中,一定有部分或全部过程是不可逆的非准静态过程,我们假定这个不可逆循环过程曲线中 $a \text{ I } b$ 部分为不可逆的非准静态过程,而 $b \text{ II } a$ 为可逆的准静态过程(见图 3.11).则克劳修斯不等式可具体写成

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a \text{ I } b} \frac{dQ}{T} + \int_{b \text{ II } a} \frac{dQ}{T} < 0$$

或

$$\int_{a \text{ I } b} \frac{dQ}{T} < - \int_{b \text{ II } a} \frac{dQ}{T} = \int_{a \text{ II } b} \frac{dQ}{T} = S_b - S_a$$

即

$$S_b - S_a > \int_{a \text{ I } b} \frac{dQ}{T} \quad (3.4.11)$$

这是不可逆过程热温比之和遵守的规律,任何不可逆过程的热温比之和都一定小于过程终态与初态的熵差.同时还需要注意的是:计算不可逆过程的热温比之和时,热温比中的温度 T 是指外界热源的溫度.这和计算准静态可逆过程中的热温比之和时情况不同,在准静态过程中因为过程经过的每个状态都是满足热平衡条件的平衡态,所以系统与所接触的外界热源温度是相等的,故在计算过程的热温比之

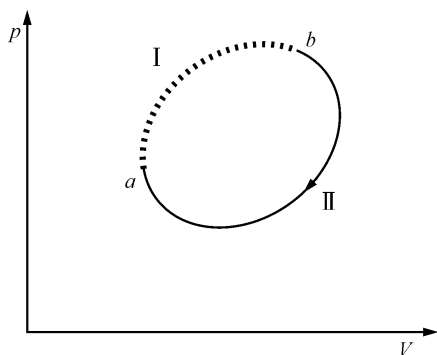


图 3.11

和时,热温比中的温度既可以看成是外界热源的温度,也可以看成是系统的温度,在非准静态过程中,系统与外界热源的温度一般不相同.如果把熵的定义公式

$$S_b - S_a = \int_a^b \frac{\bar{d}Q}{T} \text{ 与 (3.4.11) 式综合起来可知,任何一个过程总满足}$$

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (3.4.12)$$

S_b, S_a 分别为过程终态与初态的熵. (3.4.12) 式把可逆过程与不可逆过程清楚地区分开了,如果过程的热温比之和小于过程终、始态熵差,则过程一定是不可逆过程;过程的热温比之和等于过程终、始态熵差,过程为可逆过程,即式中“>”号对应于不可逆过程,“=”号对应于可逆过程.

从(3.4.12)式可以看出,对于绝热过程($\bar{d}Q = 0$),过程的熵变化量(即末态与初态的熵差)满足以下关系:

$$\Delta S = S_b - S_a \geq 0 \quad (3.4.13)$$

式中“>”号对应于不可逆绝热过程(即实际发生的非准静态绝热过程),“=”号对应于可逆绝热过程(准静态绝热过程). (3.4.13) 式表明:绝热过程的熵不可能减小,不可逆绝热过程系统的熵增加,可逆绝热过程系统的熵不变.

对于不同外界进行物质和能量交换的孤立系统来说,自然同外界是绝热的,因此,(3.4.13)式对孤立系统内发生的热过程成立.即孤立系统内发生的一切热过程都不会使系统的熵减小.孤立系统内发生的一切可逆热过程不改变系统的熵,孤立系统内发生的一切不可逆热过程使系统的熵增加.由于自然界实际发生的热过程都是不可逆过程,所以可得出结论:孤立系统内发生的一切实际热过程都是使系统熵增加的过程.或者说,孤立系统内发生的所有实际热过程都使系统的熵增加.这个极为重要的结论,称为熵增加原理.

初看起来熵增加原理只是对孤立系统适用的一个原理,其实不然,它实际是一个十分普遍的规律.因为任何一个热力学系统,只要把过程所涉及到的物体都看作是系统的一部分,那么,这个系统对于这个过程来说就是孤立系统,如果这个过程是实际的不可逆过程,它就会使这个系统的熵增加.譬如,前面例 3.4 讨论的两温度不同的物体 A, B 热接触发生的热传导过程是个不可逆过程.把 A, B 两个物体合成一个系统看,这个系统对于 A, B 之间发生的热传导过程来说,就是一个孤立系统.虽然就 A 物体来说,热传导过程使它的熵减小了($\Delta S_A = C \ln \frac{(T_1 + T_2)}{2 T_1}$

$$<0), \text{但是这热传导过程对 } A, B \text{ 合成的整个系统(孤立系统)的熵变化量 } \Delta S_{AB} = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} > 0, \text{使整个系统的熵增加了. 总之,所有实际发生的}$$

热过程都可以看作是由过程中所涉及的物体组成的孤立系统内发生的过程,对这个孤立系统来说,实际热过程进行的方向只可能是使这个孤立系统熵增加的方向.由此可以看出,熵增加原理不仅是实际热过程遵守的一个十分普遍的原理,而且原则上它也解决了实际热过程自发进行方向的判断问题.所以熵增加原理实际上是热力学第二定律的普遍表述形式.

这里需要再次强调,熵增加原理中的“熵增加”是指整个孤立系统的熵增加,按照熵的广延性,就是组成孤立系统的所有物体的熵之和的增加,对于孤立系统内的个别物体来说,实际热过程使其熵增加或减小都是可能的.

下面再介绍几个熵增加原理的例证.

自然界发生的典型的实际热过程有不同温度的物体热接触后发生的热传导过程、气体向真空空间的自由膨胀过程、功变热过程和不同气体的相互扩散过程等.在前面例 3.4 中已讨论过热传导过程中熵增加情况,下面以例题形式来看看其他实际热过程中熵增加情况.

例 3.6 理想气体的自由膨胀过程.

ν mol 理想气体装在中间用隔板隔开的容器的左半空间里,容器右半空间为真空空间(见图 3.12(a)).设容器左、右两半空间的体积都是 V ,容器壁是刚性绝热壁,气体的温度为 T .当隔板抽开后,气体自由膨胀而占满 $2V$ 空间(如图 3.12(b)).求气体在自由膨胀过程中的熵变化量.

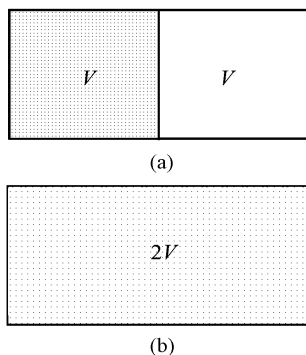


图 3.12

解 由于理想气体在自由膨胀过程中与外界没有物质和能量的交换,所以气体在自由膨胀过程中内能 U 不发生变化,而理想气体内能只是温度 T 的函数,故

自由膨胀前后,理想气体的温度 T 不变.即气体自由膨胀过程的初态为 (T, V) ,终态为 $(T, 2V)$.根据理想气体的熵公式(3.4.5)式,在自由膨胀过程中气体系统熵的变化量为

$$\begin{aligned} \Delta S &= [C_v \ln T + \nu R \ln 2V + C_1] - [C_v \ln T + \nu R \ln V + C_1] \\ &= \nu R \ln \frac{2V}{V} = \nu R \ln 2 \end{aligned}$$

由于 $\ln 2 > 0$,故气体在绝热自由膨胀过程中,熵确实是增加的.很容易看出,气体从自由膨胀的终态 $(T, 2V)$ 自动地收缩到初态 (T, V) 的逆过程中,理想气体的熵变化量 $\Delta S = \nu R \ln \frac{V}{2V} = -\nu R \ln 2 < 0$,这是熵减小的过程.对于孤立的气体系统来说,这是违背熵增加原理的,是不可能自发发生的.

例 3.7 功变热过程.

一个 100Ω 的电阻接通电源后电阻内通有 10A 电流达 300 秒钟,电阻在通电流过程中散热极快,电阻始终保持与大气热源相同的温度,其温度为 300K . 试求: (a) 在电阻通电流过程中,电阻的熵变化量. (b) 大气与电阻作为一个系统时,系统的熵变化量.

解 (a) 电阻通电流过程是电力对电阻系统做功的过程,在这个过程中电阻的温度 $T = 300\text{K}$ 保持不变,且电阻所受压强始终保持大气压强也不变,电阻在通电流过程中初态和终态的热力学状态不变. 由于熵是态函数,电阻初、末状态不变,故其熵也不变,故电阻的熵变化量 $\Delta S_R = 0$.

(b) 电阻通电流过程中电力做功为

$$W = I^2 R t = 10^2 \times 100 \times 300\text{J} = 3 \times 10^6 \text{J}$$

此功全部转换成热量 Q 被大气热源吸收了. 由于大气热源热容量极大,虽吸收一些热量但其温度 $T = 300\text{K}$ 恒定不变. 故大气热源的熵变化量 $\Delta S_C = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = \frac{3 \times 10^6}{300} \text{J/K} = 10^4 \text{J/K}$. 根据熵的广延性,大气与电阻组成的绝热系统的熵变化量为

$$\Delta S = \Delta S_R + \Delta S_C = 10^4 \text{J/K}$$

功变热过程中系统的熵总是增加的.

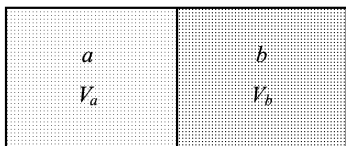


图 3.13

例 3.8 不同性质的气体扩散过程.

一刚性绝热壁容器,中间有一可导热的滑动板将容器分成左、右两部分空间. 左部分空间容积为 V_a , 装有 ν_a mol 的 a 种理想气体. 右部分空间的容积为 V_b , 装有 ν_b mol 的 b 种理想气体(见图 3.13). 由于中间滑动板是导热的且可左、右滑动,故两种理想气体的温度 T 和压强相同. 去掉中间滑动板后,由于两边温度、压强原来相同,故不会出现气体的宏观流动,而是两种气体相互扩散. 求扩散过程中两种气体组成的孤立系统的熵变化量.

解 由于扩散前两种气体 a, b 已处于温度为 T 的热平衡状态,抽掉中间隔板后热平衡状态不会改变,它们的温度仍为 T . 对理想气体 a 来说,扩散相当于使其由状态 (T, V_a) 膨胀到状态 $(T, V_a + V_b)$,故其熵变化量由(3.4.5)式可知为

$$\Delta S_a = \nu_a R \ln \frac{V_a + V_b}{V_a}$$

对于理想气体 b 来说,扩散相当于使其由状态 (T, V_b) 膨胀到状态 $(T, V_a + V_b)$,

故其熵变化量由(3.4.5)式可知为

$$\Delta S_b = \nu_b R \ln \frac{V_a + V_b}{V_b}$$

在扩散过程中, a, b 气体组成总的孤立系统的熵变化量由熵的广延量性质可知为

$$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = \nu_a R \ln \frac{V_a + V_b}{V_a} + \nu_b R \ln \frac{V_a + V_b}{V_b}$$

由 $\frac{V_a + V_b}{V_a} > 1$ 和 $\frac{V_a + V_b}{V_b} > 1$ 可以看出 $\Delta S > 0$, 扩散过程对总的系统来说熵是增加的. 扩散过程的逆过程, 很容易得出总的系统熵是减小的, 这种逆过程是不可能孤立系统内自发发生的.

从以上例证中可以看出, 孤立系统内发生的热传导、自由膨胀、扩散过程或功变热等实际热过程都是使系统的熵增加过程, 这是与熵增加原理相一致的. 由于孤立系统内任何实际热过程的发生都使系统的熵增加(理想的可逆过程的发生使孤立系统内的熵不变, 总之孤立系统的熵不会减小), 因此孤立系统内发生了宏观性质变化的热过程后, 系统的熵就跟着增大, 当孤立系统的熵增大到最大, 达到不能再增大的状态时, 系统内各种实际热过程就将停止, 系统的一切宏观性质也就会达到稳定不再变化. 没有外界条件的变化或影响, 系统将长期处于这种状态, 这就是系统达到了平衡状态. 由此可见, 孤立系统的平衡状态就是系统最大熵值所对应的状态, 当孤立系统没有达到最大熵值对应的平衡态之前, 总会自发地通过实际热过程向熵值最大的平衡态过渡.

2. 熵的统计解释

一个同外界不进行物质和能量交换的孤立系统内部发生的所有实际热过程, 都是系统的熵增加的过程. 或者说, 不受外界影响的孤立系统总是会自发地从熵值小的状态向熵值大的状态过渡, 一直到系统熵值最大的稳定平衡状态. 而相反的变化过程, 即孤立系统自发地从熵值大的状态向熵值小的状态的变化过程, 人们是从来观察不到的. 这就说, 要想搞清楚自然界实际热过程的不可逆性, 必须对熵的概念和本质有更深刻地了解和认识.

为了更深刻地理解和认识熵的本质, 我们首先对例 3.6 理想气体的自由膨胀过程, 从微观的气体分子热运动角度作一下具体的分析. ν mol 理想气体系统从微观结构角度看, 是由 $N = \nu N_A$ 个热运动分子组成的系统, $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 是阿伏伽德罗常量. 在自由膨胀之前, 这 N 个气体分子在体积为 V 的容器的左半空间内热运动, 随着气体的自由膨胀过程的进行, 这 N 个气体分子热运动的空间范围在扩大, 最后这些分子在体积为 $2V$ 的整个容器空间内热运动(见图 3.12), 而

自由膨胀的初、末态气体的温度相同。气体的体积越大,气体中每个分子可以运动的范围越大,从微观角度来看,这 N 个分子系统的微观运动的可能情况越多。这里需说明一下“微观运动情况”的含义。在经典力学中,一个质点的运动状态是由它的位置 (x, y, z) 和速度 (v_x, v_y, v_z) 来描述的。两个无相互约束的质点系统的运动状态,是由这两个质点的位置 $(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ 和它们的速度 $(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}; v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})$ 共 6×2 个状态参量来描述的。依次类推, N 个质点系统的质点运动状态应该由它们的位置和速度共 $6N$ 个状态参量来描述。如果我们把组成宏观物体的热运动分子视为经典的质点, N 个热运动分子组成的热力学系统的微观质点运动状态就由这 N 个分子的位置和速度共 $6N$ 个状态参量来描述。热力学系统的微观质点运动状态称为系统的微观运动状态。我们所说的一个热力学系统的“微观运动情况”就是指它的微观运动状态。至此,必须清楚,谈到一个热力学系统,它有两个含义不同的状态概念。一个是前面我们一直所说的系统状态,这是指系统的宏观状态,即由系统的宏观性质所确定的状态,确切地说是由少数几个相互独立的宏观量作为状态参量所描述的状态。另一个是系统的微观状态,它是由组成系统的 N 个分子的位置和速度共 $6N$ 个微观状态参量来描述或确定的状态,即 N 个分子的力学运动状态。很显然,由几个宏观状态参量确定的宏观状态,是不能把数目巨大的 $6N$ 个微观状态参量完全确定的。就是说满足少数几个宏观状态参量值的微观状态一般是很多的,即一个系统的宏观状态一般是对应着很多微观状态的。实际上,在系统宏观性质不变的一定宏观状态下,随着组成系统的 N 个分子的热运动,系统宏观状态所对应的微观状态却在不停地变化着。我们把系统宏观状态所对应的微观状态数目称为宏观态的微观态数,通常用 W 表示(注意:不要把宏观态的微观态数 W 同外界对系统所做的功 W 相混淆了)。系统宏观态的微观态数 W 越大,表明这个宏观态的微观运动情况越混乱、越无序。如果组成宏观物体的 N 个分子以相同的速度运动,这是宏观物体的机械运动,从随同物体一起运动的参考系看,宏观物体内的 N 个分子位置分布固定,运动速度均为零(静止不动),这样的宏观物体的宏观态对应的微观态数 $W = 1$ 。这种宏观态的微观运动情况是最规则、最有序的,但这种情况根本没有分子的热运动,这就不是热学中所研究的物体宏观态问题了。对于一个孤立系统来说,由于系统的微观态都同样满足施于系统的各种宏观约束条件,所以作为基本假设,可以认为孤立系统的每个微观态都具有相同的出现概率。由于孤立系统的每个微观态出现的概率相同,因此系统宏观态的微观态数 W 越大,这宏观态出现的可能性(即概率)就越大,而 W 越大的宏观态出现各种不同的微观态越多,从微观运动情况看越混乱越无序。这就是说,孤立系统宏观态的 W 越大,对应的微观运动情况越混乱越无序,这种宏观态出现的可能性(概率)也就越大。孤立系统中所发生的变化总是从概率小的宏观状态(即 W 小状态)向概率大(W 大)的宏观状态过渡变化,最后趋向微

观态数 W 最大的宏观态. W 最大的宏观态就是系统的平衡态. 把上面的分析同孤立系统的熵增加原理对照一下, 很容易看出, 系统宏观状态的熵 S 是与宏观状态的微观态数 W 相对应的, W 越大, 熵 S 也越大. 玻尔兹曼指出, 熵实际上是与宏观态的微观态数 W 有对应关系的, 考虑到熵的广延性性质, S 与 W 的关系不是比例关系, 而是对数关系, 玻尔兹曼给出的熵 S 与微观态数 W 的关系式为

$$S = k \ln W \quad (3.4.14)$$

此式称为熵的玻尔兹曼公式, 式中 k 是玻尔兹曼常量. 由于微观状态数 W 是反映宏观态的微观运动的混乱、无序程度的, 所以熵这个量实际上是反映宏观态的微观运动混乱无序程度的物理量. 孤立系统宏观态的熵值越大, 表明这种宏观状态下系统的大量分子热运动的情况越混乱越无序, 同时这个宏观状态出现的概率越大. 对于孤立系统来说, 系统的状态总是从混乱无序度小 (熵 S 小) 的宏观态向混乱无序度大 (熵 S 大) 的宏观态过渡, 最后达到混乱无序度最大 (熵 S 最大) 的平衡状态.

最后我们从熵的玻尔兹曼公式出发, 再重新计算一下理想气体自由膨胀过程的熵变化量. ν mol 理想气体从初态 (T, V) 自由膨胀到终态 $(T, 2V)$ (见图 3.12), 即 $N = \nu N_A$ 个气体分子从占据体积为 V 的状态膨胀到体积为 $2V$ 的状态. 单个气体分子可运动空间扩大了一倍, 因而单个气体分子的可能运动状态数目增大了一倍. 如果宏观态 (T, V) 的微观态数是 W_0 , 由于 N 个分子的每个分子的运动状态数在宏观态 $(T, 2V)$ 比在宏观态 (T, V) 增大了一倍, 显然宏观态 $(T, 2V)$ 的微观态数是宏观态 (T, V) 的微观态数的 2^N 倍, 即 $(T, 2V)$ 的微观态数是 $2^N W_0$. 根据熵的玻尔兹曼公式, 自由膨胀过程的熵变化量 ΔS 为

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln 2^N W_0 - k \ln W_0 = k \ln 2^N \\ &= N k \ln 2 = \nu N_A k \ln 2 = \nu R \ln 2 \end{aligned}$$

这个结果与前面例 3.6 所得结果是一致的. 由于状态 $(T, 2V)$ 的微观态数是状态 (T, V) 微观态数的 2^N 倍, 这里分子数 $N = \nu N_A \approx 10^{23}$, 所以状态 (T, V) 出现的概率仅是状态 $(T, 2V)$ 出现概率的 $\frac{1}{2}$. 由于 $N \approx 10^{23}$ 太大, 而 $\frac{1}{2^{10^{(23)}}} \approx 0$, 即相对状态 $(T, 2V)$ 来说, (T, V) 出现的可能性几乎没有. 因此, 当气体自由膨胀到 $(T, 2V)$ 状态后, 再反向自动收缩回到初态 (T, V) 的可能性几乎是不存在的, 即自由膨胀过程是不可逆过程.

总之, 热力学第二定律和熵这个物理量的出现, 都是由于大量分子热运动遵守统计规律性的结果. 在以确定性现象为研究对象的机械运动和电磁运动中, 是不会出现这种规律性和这种物理量的.

习 题 3

3.1 有一建筑物,其内温度为 T ,现在用理想泵浦从温度为 T_0 ($T_0 < T$)的河水中吸取热量给建筑物供暖,如果泵的功率为 W ,建筑物的散热速率为 $a(T - T_0)$, a 为常数.

(1) 证明建筑物的平衡温度为

$$T_e = T_0 + \frac{W}{2a} \left[1 + \left(1 + \frac{4aT_0}{W} \right)^{1/2} \right]$$

(2) 如果把泵浦换为一个功率为 W 的加热器直接对建筑物加热,说明为什么不如用泵浦合算.(提示:参考例 3.1.)

3.2 一个空调装置可以降低室内温度,它实质上是一个制冷机,通过外界做功把热量从室内(温度低)抽取出来释放到室外(温度高).如图 3.14 所示,设室内温度为 T_2 ,室外温度为 T_1 ($T_1 > T_2$),空调设备按可逆卡诺循环运转,其连续工作时所消耗的功率为 $P(\text{J/s})$.

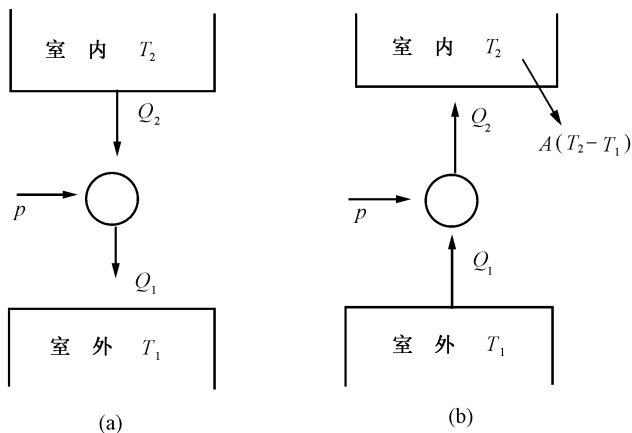


图 3.14

(1) 每秒钟空调设备从室内抽取 Q_2 (J) 的热量并向室外放出 Q_1 (J) 的热量. 试用 T_1 和 T_2 来表达空调设备的效率 Q_2/P .

(2) 热量由室外通过热传导传入室内满足牛顿定律 $Q = A(T_1 - T_2)$. 假设室外温度恒定, 室内温度均匀, 对于连续工作的空调设备, 试用 T_1 , P 和 A 来表达 T_2 .

(3) 如果空调设备只工作 30% 的时间就可以在室外温度为 30°C 时使室内温度保持在 20°C , 试问用此设备使室内温度保持在 20°C , 室外温度最高可达多少? (绝对零度取为 -273°C).

(4) 冬天空调设备的运转可以反向进行, 求保持室内温度为 20°C 时, 室外最冷可达多少?

* 3.3 利用关系式 $\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = \left[T \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V - p \right]$, 证明焦-汤系数为

$$\alpha_T = - \frac{1}{C_p} \left[V - T \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \right]$$

3.4 1 mol 范德瓦耳斯气体, 体积从 v_1 等温膨胀到 v_2 , 求其内能 u 的改变量 Δu .

3.5 考虑一理想气体,其熵为

$$S = \frac{V}{2} \left\{ \sigma + 5 R \ln \frac{U}{v} + 2 R \ln \frac{V}{v} \right\}$$

其中 v 为摩尔数, R 为气体常数, U 为内能, V 为体积, σ 为常数.

(1) 计算其定容和定压热容 C_V 和 C_p .

(2) 有一间漏风的屋子,起初屋子的温度与室外平衡为 0°C ,生炉子之后三小时达到 21°C .

假设屋内空气满足上述方程,比较内能密度在这两个温度下的大小.

3.6 以理想气体为例,证明在下列各种情形下熵的变化为零:

(1) 由两等容线和两绝热线所组成的准静态循环过程(见图 3.15(a));

(2) 由一等温线,一等压线和一等容线所组成的循环过程(见图 3.15(b)).

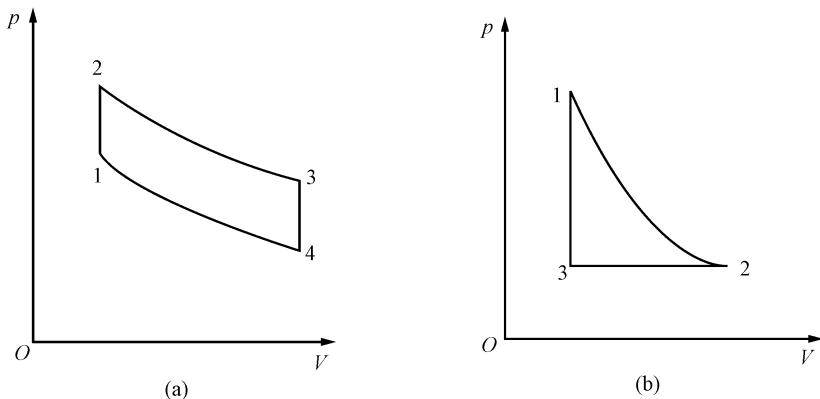


图 3.15

3.7 水的比热是 $4.18\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$.

(1) 1 kg 温度为 0°C 的水与一个 100°C 的大热源相接触,当水到达 100°C 时,水的熵改变多少? 热源的熵改变多少?

(2) 如果先将水与一个 50°C 的大热源接触,然后再让它与一个 100°C 的大热源接触,整个系统的熵变化是怎样的?

(3) 怎样的过程可使水从 0°C 到 100°C 而整个系统的熵不变.

3.8 1 mol 单原子理想气体由两种不同的过程从起始态 (p, V) 变到终态 $(2p, 2V)$. (a) 等温膨胀直到体积两倍,然后在恒定体积下使压力增加到终态. (b) 等温压缩使压力加倍,然后在恒定压力下体积增加到终态. 画出这两种过程的 p - V 图,从而求过程中:

(1) 每一步气体所吸收的热量;

- (2) 每一步气体所做的功；
 (3) 气体内能的变化 $\Delta U = U_f - U_i$ ；
 (4) 气体的熵的变化 $\Delta S = S_f - S_i$ 。

3.9 4 mol 理想气体发生膨胀, 体积从 V_1 变到 V_2 , $V_2 = 2V_1$ 。

- (1) 假如膨胀是在 $T = 400\text{K}$ 下等温进行的, 求气体膨胀所做的功；
 (2) 求熵的变化；
 (3) 假如用可逆绝热膨胀使气体从 V_1 到 V_2 , 熵的变化量是多少？

3.10 质量有限的一个物体, 起始温度为 T_2 , 这温度高于热源的温度 T_1 。有一热机在这物体与热源之间进行无限小的循环操作, 直到它把物体的温度从 T_2 降到 T_1 。试证明这热机做的功最多是

$$W_{\max} = Q - T_1(S_2 - S_1)$$

其中 $S_1 - S_2$ 是物体的熵的变化, Q 是热机从物体上吸取的热量。

3.11 考虑一工作于两热源之间的热机, 两热源的热容与温度无关且均为 C , 其初始温度分别是 T_1 和 T_2 , 热机工作到两热源有相同的温度 T_f 为止。

- (1) 论证 $T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$ ；
 (2) 这热机的最大输出功是多少？

3.12 1 mol 理想气体经历了体积从 V 到 $2V$ 的可逆等温膨胀过程, 问

- (1) 气体的熵变化是多少？
 (2) 整个体系(气体加热源)的总熵变化是多少？如假定同样的膨胀为自由膨胀, 上述结果又如何？

3.13 求图 3.16 T - S 图所示循环过程的效率。

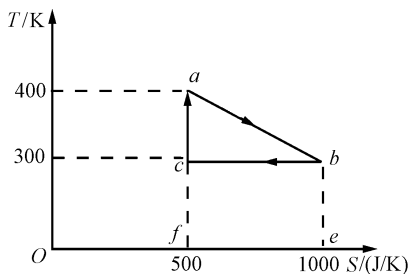


图 3.16

3.14 一热容 C_p 为常数、温度为 T_i 的物体, 与温度为 T_f 的热源在定压下热接触而达到平衡。求总熵的变化, 并证明无论 $(T_f - T_i)/T_f$ 的符号怎样, 总熵变化总是正的。可假设 $|T_f - T_i|/T_f < 1$ 。

3.15 考虑两种把不同的两理想气体混合的方法。第一种方法: 把一个孤立绝热的容器分成两部分, 分别装入理想气体 A 和 B (见图 3.17(a)), 然后打开隔板使之混合。第二种方法: 如图 3.17(b) 所示, 隔板是两个紧靠的半透膜, 把 A, B 两种气体隔开, 与气体 A 相接的半透膜

只能通气体 A 的分子, 另一个半透膜只能透过气体 B 的分子, 现在把两个半透膜向两边拉开使两气体混合, 整个过程保持温度为 T (与热源接触)。

- (1) 求第二种情况下熵的改变。
 (2) 求第一种情况下熵的改变。

(3) 求第二种情况下热源熵的改变.

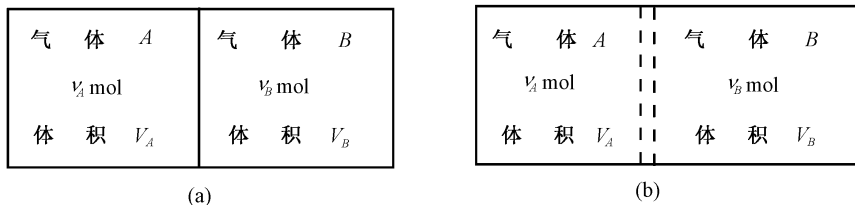


图 3.17

3.16 如图 3.18 所示, 1 mol 理想气体氢(比热比 $\gamma = 1.4$), 在状态 a 的参量 $v_a = 2 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, $T_a = 300\text{K}$; 在状态 c 的参量 $v_c = 4 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, $T_c = 300\text{K}$. 图中 ac 为等温线, ab , dc 为等压线, bc 为等容线, ad 为绝热线, 试分别计算下述三条路径的熵差($S_c - S_a$):

(1) $a \rightarrow b \rightarrow c$; (2) $a \rightarrow c$; (3) $a \rightarrow d$.

3.17 N 个单原子分子组成的理想气体贮存在具有绝热壁的圆柱筒容器中, 其中一端由活塞封口. 初始状态处于体积 V_1 、温度 T_1 . 如果拉活塞使气体体积由 V_1 瞬间增到 V_2 , 求末态的温度、压强及熵的变化.

3.18 现有 900K (H) 及 300K (C) 的两个大热源.

- (1) 100 cal 热量从 H 转移到 C , 整个系统熵的变化为多少?
- (2) 一可逆热机工作于 H 和 C 之间, 若从 H 中吸取 100 cal 热量, 问对外做多少功?
- (3) 在过程(2)中, 整个系统的熵变化是多少?

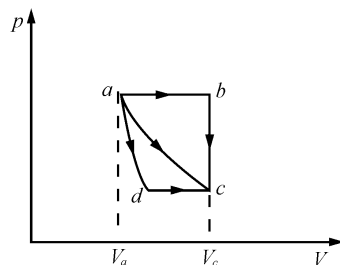


图 3.18

第 4 章 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

前三章我们讨论了热现象宏观理论(热力学)的基础知识及其简单应用,这一章和下一章我们将讨论热现象微观理论(统计力学)的基础知识及其简单应用. 我们知道,宏观物体的各种热现象本质上是组成这宏观物体的大量分子热运动的宏观表现. 热现象的微观理论就是从宏观物体是由大量热运动分子组成这一微观结构出发,根据大量分子热运动遵循的统计规律和宏观量是相应微观量的统计平均值的概念,把宏观物体的热现象与组成宏观物体的大量分子热运动联系起来的理论. 在普通物理范围内的热学课程中,我们不可能全面系统地介绍统计物理学的内容,只就理想气体系统为对象,讨论其平衡状态下的统计分布规律及其简单应用.

4.1 理想气体压强公式与温度的统计解释

4.1.1 气体分子动理论与理想气体压强公式

在系统的统计力学理论建立之前的 19 世纪,曾从分子热运动角度研究气体的热学性质并建立了一套理论,称为气体分子动理论. 这个理论在对气体宏观性质分析的基础上,对理想气体的分子热运动提出一个简化的微观模型,然后在这个模型的基础上分析分子热运动过程中的动量、能量变化关系,并借用统计平均概念,找出描述气体宏观热性质的宏观量与分子热运动中的微观量统计平均值之间的关系,从而达到对气体宏观热性质的了解. 下面我们由气体分子动理论来讨论理想气体的压强.

由于气体密度只有固、液体密度的千分之一,故同样数量的气体分子占用的体积是固、液分子占用的体积的 1000 倍,气体分子之间的平均距离应是固、液体分子间平均距离的 $\sqrt[3]{1000} = 10$ 倍. 固、液体分子之间的距离不可能小于它们的直径,从而可以知道气体分子之间的距离比它们自身的直径大得多. 根据 1.1 节中分子间相互作用力的讨论可知,气体分子之间的相互作用随分子之间距离增大而递减很快,所以通常的气体分子间的相互作用很弱,可以忽略. 只有当分子相遇(两分子之间的距离接近于分子的直径)的瞬间分子间强大的斥力才使其彼此迅速斥开,我们将这过程称为“碰撞”. 常温条件下气体分子间或气体分子与器壁分子碰撞过程中,分子的平动热运动并不与分子内部运动形式交换能量,故气体分子间或分子与器壁分子间的碰撞可设想为弹性碰撞. 通过以上分析,我们对理想气体提出如下

微观模型:

- (1) 分子本身的大小比起它们之间距离可以忽略不计;
- (2) 除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略;
- (3) 分子间的碰撞为弹性碰撞.

根据理想气体的上述微观模型,我们来讨论装在容器里的理想气体的压强(见图 4.1). 气体对容器内壁施加的压强是气体分子因热运动不断对内壁碰撞造成的. 取容器内壁一面元 ΔS , 研究分子对它的撞击. 选 ΔS 面元的外法线方向为 x 轴方向, 质量为 m 的气体分子以不同的速度同 ΔS 频繁的碰撞将形成对 ΔS 的均匀稳定压力. 一个速度为 \boldsymbol{u} 的分子在同 ΔS 面元弹性碰撞中, 给予 ΔS 面元的冲量为 $2 m v_{ix}$. 设单位体积内气体分子速度为 \boldsymbol{u} 的分子数为 n_i , 则显然单位时间内因速度为 \boldsymbol{u} 的分子碰撞而给予面元 ΔS 的冲量为 $(n_i v_{ix} \Delta S) \cdot (2 m v_{ix}) = 2 m n_i v_{ix}^2 \Delta S$. 单位时间内面元 ΔS 因受各种速度的气体分子碰撞而得到的冲量为

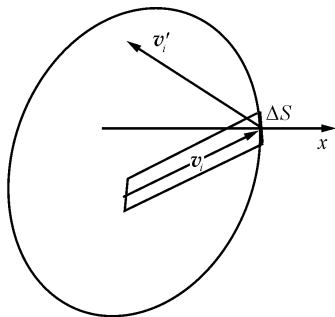


图 4.1

$$\Delta I = \sum_{i(v_{ix} > 0)} 2 m n_i v_{ix}^2 \Delta S$$

这里在对各种分子速度的求和中只取 $v_{ix} > 0$ 的项, 因为 $v_{ix} < 0$ 的分子是背向 ΔS 面元运动而不会同 ΔS 碰撞. 对处于平衡态的理想气体, 分子热运动速度的分布是各向同性的, 即 $v_{ix} < 0$ 的分子数与 $v_{ix} > 0$ 的分子数是相同的. 故上式若要取消求和中的 $v_{ix} > 0$ 限制, 需在求和后除以 2, 即

$$\begin{aligned} \Delta I &= \sum_{i(v_{ix} > 0)} 2 m n_i v_{ix}^2 \Delta S = \frac{1}{2} \sum_i 2 m n_i v_{ix}^2 \Delta S \\ &= m \left(\sum_i n_i v_{ix}^2 \right) \Delta S = n \left(\sum_i \frac{n_i}{n} m v_{ix}^2 \right) \Delta S \\ &= n m \overline{v_x^2} \Delta S \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

这里 $n = \sum_i n_i$ 为单位体积内气体分子的总数, 即气体的分子数密度. $\overline{v_x^2} = \sum_i \left[\frac{n_i}{n} \right] v_{ix}^2$ 为气体分子热运动速度的 x 分量平方的统计平均值. 由于平衡状态下气体分子热运动速度的分布是各向同性的, 所以 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{1}{3} \overline{v^2}$, 将此式代入(4.1.1)式得

$$\Delta I = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \Delta S = \frac{2}{3} n \cdot \frac{1}{2} m \overline{v^2} \Delta S = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k} \Delta S \quad (4.1.1')$$

这里 $\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ 为气体分子热运动的平均平动动能. 由于单位时间内气体给予面元 ΔS 的冲量 ΔI 就等于气体作用于面元 ΔS 上的力 F , 所以气体作用于容器内壁的气体压强 p 为

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta I}{\Delta S} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k} \quad (4.1.2)$$

(4.1.2) 式指出, 理想气体的压强与理想气体的分子数密度 n 和分子热运动平动动能的平均值 $\overline{\varepsilon_k}$ 的乘积成比例. 对于处于有限空间体积 V 的理想气体系统, 其总的分子数 N 如果很大且没有外力场作用 (或忽略外力场作用), 分子数密度 n 的涨落可以忽略, 则气体系统的分子数密度 $n = \frac{N}{V}$ 可视为常数, 气体压强 p 是与分子热运动的平动动能这个微观量的统计平均值直接相关的.

顺便指出, 空腔内的电磁辐射场类似于装在容器内的理想气体, 对空腔内壁也会产生压强, 这压强称为电磁辐射压强或光压. 从电磁辐射场的粒子性看, 可以把电磁辐射场看成是由大量光子组成的光子气体系统, 由于光子间相互作用很弱, 故这光子气体系统与理想气体系统很相似. 不过光子以光速 c 运动且静止质量为零, 光子能量 $\varepsilon = m_r c^2 = cP_r$, 这里 m_r 为光子的运动质量, P_r 为光子动量. 同上面理想气体压强的讨论相似, 可以得到单位时间内由于光子同空腔壁面元 ΔS 的碰撞使 ΔS 获得冲量 ΔI , 如 (4.1.1) 式所示为

$$\Delta I = \frac{1}{3} n m_r c^2 \Delta S = \frac{1}{3} n \varepsilon_r \Delta S = \frac{1}{3} u \Delta S$$

这里 $u = n\varepsilon_r$ 为电磁辐射场的能量密度. 因此在讨论热辐射问题中常用的电磁辐射压强 (光压) p 为

$$p = \frac{\Delta I}{\Delta S} = \frac{1}{3} u \quad (4.1.3)$$

4.1.2 温度的统计解释

理想气体的状态方程为

$$pV = \nu RT = \frac{N}{N_A} RT = NkT$$

这里 N_A 为阿伏伽德罗常量, $k = \frac{R}{N_A}$ 为玻尔兹曼常量, N 为气体分子数. 由理想气

体状态方程知

$$p = \frac{N}{V}kT = nkT$$

此式在 1.4 节讨论理想气体状态方程时已讨论过,将此式与(4.1.2)式比较,可得

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT \quad (4.1.4)$$

或

$$T = \frac{2}{3k}\overline{\varepsilon_k} \quad (4.1.5)$$

由(4.1.5)式可以看出,温度这个热学中特有的宏观物理量,从分子热运动角度来看,是大量热运动分子的平动动能的平均值 $\overline{\varepsilon_k}$ 的量度.分子热运动的平均平动动能 $\overline{\varepsilon_k}$ 越大,系统的温度越高.我们通常说,物体的温度越高,组成物体的分子热运动越激烈,所谓分子热运动越激烈,其实就是指分子热运动的平均平动动能越大.由于温度与大量分子热运动的统计平均量 $\overline{\varepsilon_k}$ 相对应,所以对于单个或少数几个粒子的力学运动系统来说,就不存在温度的概念.

由(4.1.4)式 $\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$ 可知

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \left[3\frac{k}{m}T\right]^{1/2} = \left[3\frac{N_A k}{N_A m}T\right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (4.1.6)$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ 称为分子热运动的方均根速率, $\mu = N_A m$ 为物质的摩尔质量, R 为气体常数.对一定摩尔质量的理想气体来说,其分子热运动的方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 完全由其温度决定.一定温度下,气体的摩尔质量越小($m = \frac{\mu}{N_A}$,即气体分子质量越小),其方均根速率越大.表 4.1 给出几种气体在 0°C (273.15K) 温度下其分子的方均根速率值.

表 4.1 气体在 0°C 条件下其分子的方均根速率

气体	$\mu/(10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sqrt{\overline{v^2}}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	气体	$\mu/(10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sqrt{\overline{v^2}}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
H ₂	2.02	1838	CO	28.0	493
He	4.0	1311	CO ₂	44.0	393
N ₂	28.0	493	Ne	20.1	584
O ₂	32.0	461			

4.2 麦克斯韦分布律及其应用

4.2.1 统计规律性与概率分布

自然界发生的现象可以分成两类,一类称为确定性现象,另一类称为随机性现象.根据现象发生的条件,现象发生后出现的结果是确定的、唯一的,这类现象称为确定性现象.纯粹机械运动或电磁运动中的现象都属于这类现象.根据现象发生的条件,现象发生后可能出现的结果有好多个,不是唯一的,现象发生前所能掌握的信息,完全不足以确定现象发生后所出现的结果是可能出现结果中的哪一个,这类现象称为随机现象.随机现象是相当普遍的一类现象,例如明天是晴天还是阴天;掷骰子出现几点;射击一次射中几环;一定宏观条件下大量热运动分子组成的宏观物体处在哪个微观态;处于平衡态的理想气体中单个分子具有什么样的速率、速度,等等.

在 1.1 节中我们曾经讲过随机现象所遵守的统计规律性问题.为了对随机现象遵循的统计规律性特别是随机现象的概率分布概念有一个更全面的了解,我们对随机现象的随机事件、随机变量以及连续随机变量的概率分布函数作一简要介绍.一个随机现象可能出现的结果至少有两个,一般有很多个,例如掷骰子就可能出现 1 点、2 点……6 点,六个可能结果.我们把随机现象可能出现的每一个结果称为一个随机事件(简称为事件).随机现象的规律性就在于,随机现象所包含的每一个随机事件都有一定的发生概率.就是说,当我们对随机现象进行试验观测时,一次、二次或少数几次重复试验观测中,我们看不出各个随机事件的出现有什么规律,但是当重复试验观测的次数 N 非常多时,就会发现 i 事件出现的次数 N_i 与总的观测次数 N 的比值逐渐趋于某一稳定的确定值 P_i ,即

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (4.2.1)$$

为一确定值, P_i 称为随机事件 i 发生的概率.随机现象的每个随机事件具有确定的概率这种规律性,是对大量偶然性的整体起作用的规律性,这称为统计规律性.对于随机现象的随机事件的概率的理解,不一定局限在对随机现象的大量重复观测上.我们知道,任何宏观气体系统中都包含有大量的热运动分子,在 1.1 节中我们讲过,这里说的“大量”其数值 N 是非常非常大的,譬如说多达 10^{23} 个.处于平衡态的理想气体,由于其分子之间,分子与器壁之间极为频繁地不断碰撞,显然,单个分子的速率、速度等微观量是在不断地变化着.如果去观测这理想气体中单个分子的速率(或速度)是什么值,显然在为数不多的几次重复观测中所得的分子速率(或速度)值,会是毫无规律的,就是说平衡态理想气体中单个分子速率(或速度)

的取值问题是个随机现象问题。当然,可以设置很多相同的平衡态理想气体系统,对每个理想气体系统随意地测量出其一个分子的速率(或速度)值,然后,对这些大量系统测量的结果进行统计,给出不同分子速率(或速度)值出现的次数,并按(4.2.1)式给出平衡态理想气体中单个分子速率(或速度)取各种值的概率。实际上,由于理想气体系统内 N (非常大的数)个相同分子都在同样条件下热运动,每个分子出现什么速率(或速度)值具有相同的偶然性,因此,上述测量给出的分子速率(或速度)值出现的概率结果,与设想一次对一个理想气体系统的 N (非常大)个分子的速率(或速度)值进行测量并将测得的具有各种速率(或速度)值的分子数被系统的总分子数 N 相除所得的概率显然是一致的。即如果平衡态理想气体系统的 N 个分子中,分子速率在 $v \sim v + dv$ 的分子数为 dN_{dv} , 或速度在 $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 的分子数为 $dN_{d\boldsymbol{v}}$, 注意到宏观理想气体系统内分子数 N 非常大, 则一个平衡态理想气体系统中, 单个分子速率在 $v \sim v + dv$ 的概率 $P(v \sim v + dv)$, 或系统中单个分子速度在 $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 的概率 $P(\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v})$ 分别为

$$P(v \sim v + dv) = \frac{dN_{dv}}{N} \quad (4.2.2)$$

$$P(\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}) = \frac{dN_{d\boldsymbol{v}}}{N} \quad (4.2.3)$$

一个随机现象在试验观测中可能出现的结果(即随机事件)至少有两个,一般有很多个。这些结果(或者说这些随机事件)常常被一个量的量值所表征或表述,譬如,掷骰子可能出现的事件就由出现的骰子点数这个量的1点、2点等数值来表征或表述的。同样射击中可能出现的事件也由射中的环数这个量的1环、2环等数值来表征或表述。抛硬币可能出现正面或反面,这种随机现象虽不直接与一个量的数值所对应,但可以设置一个取1和-1的量来表征,出现正面事件由1表征,反面事件由-1表征。平衡态理想气体中的单个分子速率或速度可能出现各种值这种随机现象,其可能出现的事件可直接由分子速率或速度的量值来表征或表述。总之,一个随机现象可能发生的事件,总可以由一个量的量值来表征或表述,这个表征或表述随机现象可能出现的事件的量称为随机现象的随机变量,随机现象可能出现的每一个事件都由其随机变量的一个值来表征或表述。这样,以后谈到一个随机现象的某个事件的概率,就用随机现象的随机变量的某一值的概率来表述。譬如,掷骰子出现3点的概率;射击射中5环的概率;平衡态理想气体中分子速率在 $v \sim v + dv$ 之间的概率,等等。按照随机变量取分离值(如骰子点数、射击环数等)和取连续值(如气体中单个分子的速率、速度值)的不同,随机变量分为离散型随机变量和连续型随机变量。

引入随机现象的随机变量概念,是为了把随机现象的各个随机事件的概率分

布以随机变量函数的形式表述出来,同时为计算随机变量和随机变量函数量的平均值奠定基础. 由于随机现象的所有随机事件与随机变量 x 的值一一对应,而随机现象的每个随机事件都有一定的发生概率,所以各随机事件的概率可以表示为随机变量 x 的函数 $P(x)$,而这个函数称为随机现象的概率分布函数. 这个函数给出了随机现象的各随机变量值(即各随机事件)的概率大小及概率随随机变量变化的情况. 譬如,掷骰子出现点数的随机现象的概率分布函数为

$$P(x) = \frac{1}{6}, \quad x = 1, 2, \dots, 6$$

再譬如, N 个相同分子组成的理想气体装在容器里,由于分子间的碰撞和热运动以及容器空间的均匀性,容器左半个空间具有的分子个数是个随机现象问题,随机变量 x 为左半空间的分子数,则这随机现象的概率分布函数为

$$P(x) = \frac{C_N^x}{2^N} = \frac{N!}{2^N (N-x)! x!}, \quad x = 0, 1, 2, \dots, N$$

这里 C_N^x 为 N 个分子每次取出 x 个组合为一组的不同组合数, $C_N^x = \frac{N!}{(N-x)! x!}$, 分母中的 2^N 来自每个分子可能在左半空间,又可能在右半空间, N 个分子总共有 2^N 种可能的分布. 上式给出的概率分布函数表示 N 个分子中有 x 个分子在容器左半空间. $N-x$ 个分子在容器右半空间的概率. 没学过概率计算的读者,不要求知道这个公式的推导,这里只是作为一个概率分布函数的例子直接给出的. 从概率的基本定义 $P(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_x}{N}$ 出发,容易看出任何概率分布函数都必须具备两条基本性质.

- (1) 对任一随机变量 x 值, $P(x) \geq 0$, 就是说概率不会是负值.
- (2) 概率分布函数 $P(x)$ 对所有随机变量 x 值求和等于 1, 即

$$\sum_x P(x) = \sum_x \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_x}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_x N_x}{N} = 1 \quad (4.2.4)$$

N_x 为对随机现象的 $N(N \rightarrow \infty)$ 次观测中出现随机变量值为 x 的次数. 由于每次观测总是出现随机变量值中的一个值,所以 $\sum_x N_x = N$. (4.2.4) 式称为概率函数所遵守的归一化条件.

离散型随机变量的概率讨论是建立在每个随机变量值(对应一个事件)都有一定大小的概率值的基础上的,这样引出概率分布函数的概念既给出各随机变量值对应的概率大小,又给出了概率随随机变量的变化和分布情况. 对于随机变量取连续值的概率问题,如平衡态理想气体中单个分子速率(或速度)取各种值的概率

讨论中,是不能再讲随机变量为某一值的概率是多少的问题了,譬如说,不能再说平衡态理想气体中分子速率为 v 的概率是多少这样的问题. 因为气体中分子热运动的速率 v 的值是连续变化的,从速率 v 到速率 $v + dv$ 的微小变化 dv 之间就有无限多 v 值. 如果说每个 v 值都有一定的概率大小的话,根据概率值总是大于零的正值性质, dv 范围内所有随机变量 v 值的概率之和即总的概率将大的没有意义. 实际上,在平衡态理想气体中,分子热运动的速率值不多不少正好为 v , 这种热运动分子如果说要有的话,同气体的总分子数 N 相比也是极小极小的. 由(4.2.2)式看,如果说分子速率为 v 的概率还有什么意义的话,它的概率也只能近似为零. 所以,对于连续随机变量的随机现象,我们不再提没有意义的某一随机变量值的概率问题,而只讨论在某段随机变量值范围内的概率问题. 下面我们就以平衡态理想气体中分子热运动速率(或速度)作为随机变量的例子,来讨论连续随机变量的概率问题. 平衡态理想气体中分子热运动速率出现在 $v \sim v + dv$ 范围内的概率,由(4.2.2)式可知为

$$P(v \sim v + dv) = \frac{dN_{dv}}{N}$$

这里 N 为数目极大的理想气体内的总分子数, dN_{dv} 为在一次观测 N 个分子的速率试验中观测到分子速率在 $v \sim v + dv$ 的分子数. 这概率 $P(v \sim v + dv)$ 自然与所取的随机变量值 v 和间隔 dv 有关,故可表示为

$$P(v \sim v + dv) = \frac{dN_{dv}}{N} = f(v)dv \quad (4.2.5)$$

而函数 $f(v)$ 为

$$f(v) = \frac{p(v \sim v + dv)}{dv} = \frac{dN_{dv}}{Nd v} \quad (4.2.6)$$

$f(v)$ 为平衡态理想气体中分子热运动速率出现在 v 附近单位速率间隔内的概率,称为理想气体分子热运动速率的概率密度函数. 如果我们知道了平衡态理想气体中分子热运动速率的概率密度函数 $f(v)$, 则分子热运动速率出现在任何速率间隔 $v_1 \sim v_2$ 范围内的概率 $P(v_1 \sim v_2)$ 即可求得为

$$P(v_1 \sim v_2) = \frac{\int_{v_1}^{v_2} dN_{dv}}{N} = \frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv \quad (4.2.7)$$

这里 $\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} dN_{dv}$ 为 N 个分子中速率在 $v_1 \sim v_2$ 范围内的分子数. 因为在整个

速率范围 $0 \sim \infty$ 内的分子数 $\int_0^{\infty} dN_{dv}$ 就是理想气体内的总分子数 N , 所以速率概率密度函数 $f(v)$ 是满足归一化条件的, 即

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN_{dv} = 1$$

实际上, 如果我们知道了平衡态理想气体的分子热运动速率的概率密度函数 $f(v)$ 和气体的总分子数 N , 根据(4.2.5)式和(4.2.7)式, 我们就从热运动统计规律角度知道了平衡态理想气体中速率在 v 附近 dv 速率间隔内的分子数 dN_{dv} 和任何速率范围 $v_1 \sim v_2$ 内的分子数 ΔN , 即

$$dN_{dv} = Nf(v)dv \quad (4.2.8)$$

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv \quad (4.2.9)$$

对于 $v_2 = v_1 + \Delta v$ 而 Δv 很小的情况下, 可以近似设 $f(v)$ 在 $v_1 \sim v_1 + \Delta v$ 范围的值为 $f(v_1)$. 由(4.2.9)式可得在 $v_1 \sim v_1 + \Delta v$ 的分子数为

$$\Delta N(v_1 \sim v_1 + \Delta v) \approx Nf(v_1)\Delta v \quad (4.2.10)$$

知道了平衡态理想气体的分子热运动速率的概率密度函数 $f(v)$ 后, 由(4.2.8)式也可以求与气体分子热运动速率有关的函数量 $F(v)$ 的平均值为

$$\overline{F(v)} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} F(v) dN_v = \int_0^{\infty} F(v) f(v) dv \quad (4.2.11)$$

由上面平衡态理想气体中分子热运动速率出现什么值的随机现象概率的讨论, 我们知道, 对于取连续值随机变量的随机现象来说, 其概率随随机变量值的变化的分布规律不是由概率分布函数来表述的, 而是由概率密度函数来表述的. 知道了随机现象的概率密度函数, 也就等于知道了这个随机现象的规律了. 由于概率密度函数给出了随机变量出现的概率分布, 所以它也称为随机变量的分布函数, 上面的平衡态理想气体分子热运动速率的概率密度函数 $f(v)$ 也可以称为理想气体的分子速率分布函数.

平衡态理想气体中单个热运动分子的速度 \boldsymbol{v} 出现什么值也是一种连续随机变量的随机现象问题, 与分子热运动速率随机变量不同, 只是速度 \boldsymbol{v} 是个矢量, 在直角坐标系中要用三个分量 (v_x, v_y, v_z) 来表示 \boldsymbol{v} , 而速度 $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 的微小速度间隔 $d\boldsymbol{v}$ 由 (dv_x, dv_y, dv_z) 表示. 这样由(4.2.3)表示的分子出现在 $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 的概率用速度的直角坐标分量 (v_x, v_y, v_z) 可以表示为

$$P(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$$

$$= \frac{dN_{dv}}{N} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (4.2.12)$$

而函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 为

$$\begin{aligned} & f(v_x, v_y, v_z) \\ &= \frac{P(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)}{dv_x dv_y dv_z} \\ &= \frac{dN_{dv}}{N dv_x dv_y dv_z} \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 为平衡态理想气体中分子热运动速度出现在速度 (v_x, v_y, v_z) 附近单位速度空间内的概率, 它称为理想气体分子热运动速度的概率密度函数, 也可以称为理想气体的分子速度分布函数. 如果知道了平衡态理想气体的分子速度的概率密度函数 $f(v_x, v_y, v_z)$, 平衡态理想气体中分子热运动速度出现在任何速度区间 $\mathbf{u} \sim \mathbf{v}_2$ 的概率即可求得为

$$\begin{aligned} P(\mathbf{u} \sim \mathbf{v}_2) &= \frac{\int_{v_1}^{v_2} dN_{dv}}{N} = \frac{\Delta N}{N} \\ &= \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

这里 $\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} dN_{dv}$ 为对平衡态理想气体的 N 个分子热运动速度观测中测得速度

在 $\mathbf{u} \sim \mathbf{v}_2$ 之间的分子数. 由于在整个速度范围内的分子数 $\int_{\text{对全部 } \mathbf{v} \text{ 积分}} dN_{dv}$ 就是理想气体的总分子数 N , 所以由(4.2.14)式可以看出分子热运动速度的概率密度函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 是满足归一化条件的, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (4.2.15)$$

实际上, 知道了平衡态理想气体的分子速度概率密度函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 和气体的分子总数 N , 由(4.2.13)和(4.2.14)式, 我们就知道了理想气体中分子热运动速度在 $(v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z)$ 之间的分子数 dN_{dv} 和任何速度范围 $(v_{1x} \sim v_{2x}, v_{1y} \sim v_{2y}, v_{1z} \sim v_{2z})$ 之间的分子数 ΔN 分别为

$$dN_{dv} = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (4.2.16)$$

$$\Delta N = N \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (4.2.17)$$

连续随机变量的随机现象的概率密度函数是由这随机现象本身的固有特性决定

的.知道了随机现象的概率密度函数,就知道了这个随机现象所遵循的统计规律,就可以知道随机变量在任何范围内出现的概率以及随机变量函数量的统计平均值.知道了平衡态理想气体的分子速度概率密度函数和分子速率概率密度函数,就从统计规律角度知道了气体中分子热运动速度出现在某个速度范围和分子热运动速率出现在某个速率范围的概率.也知道了气体中总的分子数 N 按分子热运动速度 \boldsymbol{v} 和分子热运动速率 v 是如何分布的,即知道了 $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 的分子数 $dN_{d\boldsymbol{v}}$, $\boldsymbol{v}_1 \sim \boldsymbol{v}_2$ 的分子数 ΔN , $v \sim v + dv$ 的分子数 dN_{dv} 和 $v_1 \sim v_2$ 的分子数 ΔN ,同时也可以计算分子速度函数量和分子速率函数量的统计平均值.从(4.2.16)式可以知道,平衡态理想气体中分子热运动速度的函数量 $F(\boldsymbol{v}) = F(v_x, v_y, v_z)$ 的统计平均值为

$$\begin{aligned} \overline{F(v_x, v_y, v_z)} &= \frac{1}{N} \iiint_{-\infty}^{\infty} F(v_x, v_y, v_z) dN_{d\boldsymbol{v}} \\ &= \iiint_{-\infty}^{\infty} F(v_x, v_y, v_z) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (4.2.18)$$

下面我们就来讨论如何求得平衡态理想气体的分子速度和速率的分布函数(概率密度函数).

4.2.2 麦克斯韦速度分布律

我们来讨论平衡态理想气体的分子速度分布函数.由 N 个相同分子组成的宏观理想气体系统(注意任何宏观物体的分子数 N 都非常大)处于平衡状态.因平衡状态下 N 个分子热运动的情况完全混乱无序,故理想气体中沿各个方向分子热运动的情况是相同的.1859年,英国杰出的物理学家麦克斯韦根据平衡态理想气体分子热运动完全混乱无序的这一特征,首先得到了平衡态理想气体的分子速度分布函数,并被称之为麦克斯韦速度分布律.麦克斯韦认为,在平衡状态下分子速度任一分量的分布与其他分量的分布无关,即速度三个分量的分布是彼此独立的.同时, v_x, v_y, v_z 的分布律应该是相同的.这就是说,平衡态理想气体的速度分布函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 应为

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) \quad (4.2.19)$$

此外,速度的分布应该是各向同性的,即速度分布函数 $f(\boldsymbol{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$ 不应与速度的方向有关.这就要求速度分布函数只是 $v^2 = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ 的函数,即

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v^2) \quad (4.2.20)$$

由(4.2.19)式和(4.2.20)式可知,分子速度分布律 $f(v_x, v_y, v_z)$ 应满足关系

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

将此式第二个等式两边对 v_x 求导数,得

$$\frac{\partial f(v^2)}{\partial v_x} = \frac{df(v^2)}{dv^2} \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2v_x \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y)f(v_z)$$

对 $2v_x \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y)f(v_z)$ 稍加整理,并注意 $2v_x dv_x = dv^2$,可得

$$\frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x^2} f(v_y)f(v_z)$$

对此式两边除以 $f(v^2) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$,得

$$\frac{1}{f(v^2)} \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x^2} \quad (4.2.21)$$

(4.2.21)式等式左边是 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ 的函数,而等式右边是 v_x 的函数.此式若要对所有 v_x, v_y, v_z 值均成立,它只能等于一个与 v_x, v_y, v_z 无关的常数,设此常数为 $-\beta$,则上式可写成

$$\frac{1}{f(v^2)} \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x^2} = -\beta$$

由此式第二个等式可得

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)} = -\beta dv_x^2$$

对此式两边积分,即可得

$$f(v_x) = C_1 e^{-\beta v_x^2} \quad (4.2.22)$$

C_1 来自积分常数.由于 $f(v_y)$ 和 $f(v_z)$ 与 $f(v_x)$ 函数形式相同,故麦克斯韦分子速度分布函数为

$$f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = C e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \quad (4.2.23)$$

这里常数 C 来自积分常数.由于分布律即概率密度函数遵守归一化条件,即

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1 \end{aligned}$$

且由积分公式 $\int_0^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$ (见表 4.3) 可知, $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x = 2 \int_0^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x$
 $= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$, 所以上式积分后得

$$C \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} = 1$$

或

$$C = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2}$$

故麦克斯韦速度分布函数(4.2.23)式可写成

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta v^2} \quad (4.2.24)$$

分布函数的 β 常数可由 2.1 节中得到的理想气体分子的平均动能 $\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} kT$ 来确定, 即

$$\begin{aligned} \overline{\epsilon_k} &= \frac{1}{2} \overline{mv^2} \\ &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{1}{2} m \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= \frac{3}{2} kT \end{aligned} \quad (4.2.25)$$

而积分

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \left[\iiint_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \right. \\ &\quad \left. + \iiint_{-\infty}^{\infty} v_y^2 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z + \iiint_{-\infty}^{\infty} v_z^2 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \right] \\ &= \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

这里用了积分公式 $\left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y = 1$ 和 $\left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\beta v_x^2} dv_x = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta}$ (见表

4.3) . 将以上积分结果代入(4.2.25)式, 可得

$$\frac{1}{2} m \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT$$

或

$$\beta = \frac{m}{2kT}$$

将此 β 值代入(4.2.24)式, 即得出麦克斯韦速度分布函数为

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z) &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} \end{aligned} \quad (4.2.26)$$

既然速度分布函数即平衡态理想气体的分子速度概率密度函数已经得到, 由(4.2.16)式即可知道, 平衡态理想气体中分子热运动速度在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 范围内的分子数 dN 为

$$dN = N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_x dv_y dv_z \quad (4.2.27)$$

由(4.2.17)式可知平衡态理想气体中分子速度在 $v_{1x} \sim v_{2x}, v_{1y} \sim v_{2y}, v_{1z} \sim v_{2z}$ 范围内的分子数为

$$\Delta N = N \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_x dv_y dv_z \quad (4.2.28)$$

要求(4.2.28)式速度在 $\mathbf{v}_1(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}) \sim \mathbf{v}_2(v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})$ 之间的分子数, 需

要求积分 $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} d \left[\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x \right]$. 设 $\xi = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x$, 则这积分变成

$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_2} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_1} e^{-\xi^2} d\xi$. 因此, 要计算速度在 $\mathbf{v}(v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}) \sim$

$\mathbf{v}(v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})$ 之间的粒子数, 总会碰到 $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi$ 这样的积分. 通常把积分

$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi$ 称为误差函数, 并用符号 $\text{erf}(\xi)$ 表示. 误差函数

$$\text{erf}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi$$

一般都制成误差函数表, 用到时可直接查表. 表 4.2 给出一个误差函数简表, 以供

备用.

表 4.2 误差函数简表

ξ	$\text{erf}(\xi)$	ξ	$\text{erf}(\xi)$	ξ	$\text{erf}(\xi)$
0	0	1.0	0.8427	2.0	0.9953
0.2	0.2227	1.2	0.9103	2.2	0.9981
0.4	0.4284	1.4	0.9523	2.4	0.9993
0.6	0.6039	1.6	0.9763	2.6	0.9998
0.8	0.7421	1.8	0.9891	2.8	0.9999

在利用分布函数计算一些问题时,常用到一些定积分公式,这些定积分的一般形式为 $\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-\lambda x^2} dx$, 其中 $n = 0, 1, 2, \dots$. 现把一些 n 值的这类定积分的积分公式列于表 4.3, 以供碰到这种定积分时查阅使用.

表 4.3 $\int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$ 积分表

n	$\int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$	n	$\int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$
1	$\frac{1}{2\lambda}$	5	$\frac{1}{\lambda^3}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$	6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^7}}$
3	$\frac{1}{2\lambda^2}$	7	$\frac{3}{\lambda^4}$

如果温度为 T 的平衡态理想气体的体积为 V , 由(4.2.27)式可得分子速度在 $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ 范围内的分子数密度 $n(\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v})$ 为

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}) &= \frac{dN}{V} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_x dv_y dv_z \\
 &= n \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_x dv_y dv_z \quad (4.2.29)
 \end{aligned}$$

这里 $n = \frac{N}{V}$ 为气体总的分子数密度. 而

$$n(v_x, v_y, v_z) = \frac{n(\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v})}{d\mathbf{v}} = n \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} \quad (4.2.30)$$

为气体单位体积内分子速度在 $\boldsymbol{v}(v_x, v_y, v_z)$ 附近单位速度间隔内的分子数, 即分子速度在 \boldsymbol{v} 附近单位速度间隔内的分子数密度. $n(\boldsymbol{v}) = n(v_x, v_y, v_z)$ 给出了分子数密度随分子速度 \boldsymbol{v} 变化的分布函数. 利用(4.2.30)式定义的分子数密度分布函数 $n(\boldsymbol{v})$ 和速度空间的体积元 $d\boldsymbol{v} = dv_x dv_y dv_z$, (4.2.29)式给出的分子速度在 $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 内的分子数密度 $n(\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v})$ 可简化表示为

$$n(\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}) = n f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} \quad (4.2.31)$$

$f(\boldsymbol{v}) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT}$ 即速度分布函数. 由(4.2.29)式或(4.2.31)式很容易求各种分子速度范围的分子数密度, 总分子数密度

$$\int_{(\text{对整个 } \boldsymbol{v} \text{ 空间积分})} n(\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}) = n \int_{(\text{整个 } \boldsymbol{v} \text{ 空间})} f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = n$$

这里利用了分布函数的归一化条件

$$\int_{(\text{整个 } \boldsymbol{v} \text{ 空间})} f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = 1.$$

4.2.3 麦克斯韦速率分布律

由(4.2.26)式给出的速度分布函数

$$f(\boldsymbol{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT}$$

是平衡态理想气体分子热运动速度出现在 \boldsymbol{v} 附近单位速度间隔内的概率. 如果把分子速度 $\boldsymbol{v}(v_x, v_y, v_z)$ 用一个三维空间的点 (v_x, v_y, v_z) 来表示(见图 4.2), 则分子所有速度值对应的点组成的空间称为速度空间. 引用速度空间的概念, 速度分布函数 $f(\boldsymbol{v})$ 是理想气体分子热运动速度出现在速度空间 \boldsymbol{v} 附近单位速度空间体积内的概率(速度概率密度). 理想气体分子热运动速度在 $\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 内的概率, 或者说, 理想气体分子热运动速度在速度空间 \boldsymbol{v} 附近 $dv_x dv_y dv_z$ 空间体积元(见图 4.2)的概率为

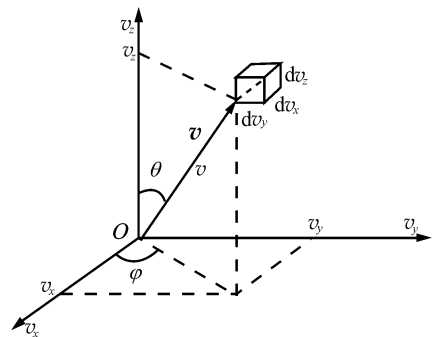


图 4.2

$$f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$= \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_x dv_y dv_z$$

理想气体分子热运动速度在速度空间 \boldsymbol{v} 附近 $d\boldsymbol{v} = dv_x, dv_y, dv_z$. 体积元内概率 $f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$ 也可以用速度空间的球坐标形式来表示. 速度空间体积元 $d\boldsymbol{v} = dv_x, dv_y, dv_z$ 在球坐标中表示为

$$d\boldsymbol{v} = dv_x, dv_y, dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$$

分子速度 \boldsymbol{v} 在速度空间的代表点用球坐标表示为 (v, θ, φ) (见图 4.2), $v = |\boldsymbol{v}|$ 表示速度 \boldsymbol{v} 的大小, (θ, φ) 表示 \boldsymbol{v} 的方向. $f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$ 用速度空间的球坐标表示为

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} &= f(v, \theta, \varphi) v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi \\ &= \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi \end{aligned} \quad (4.2.32)$$

用球坐标表示的 $f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$ 可以说成是平衡态理想气体中分子热运动速度在速度空间的 $v \sim v + dv, \theta \sim \theta + d\theta, \varphi \sim \varphi + d\varphi$ 体积元内的概率. 如果对 $f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$ 中表示速度 \boldsymbol{v} 方向的角度量 θ, φ 在全部空间方向范围积分, 即得

$$\begin{aligned} f(v)dv &= \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \\ &= 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \end{aligned} \quad (4.2.33)$$

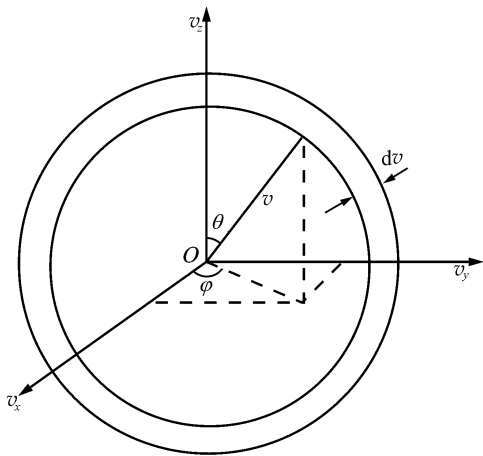


图 4.3

$f(v)dv$ 显然表示平衡态理想气体中分子热运动速度在不管速度方向而速度大小在 $v \sim v + dv$ 范围内 (即图 4.3 中两球面之间范围内) 的概率, 或者说, $f(v)dv$ 是平衡态理想气体分子热运动速率在 $v \sim v + dv$ 内的概率. 而函数

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 \quad (4.2.34)$$

是分子热运动速率在 v 附近单位速率间隔内概率, 或称为平衡态理想气体中分子热运

动速率的概率密度函数, 也称为麦克斯韦速率分布函数. 显然, 平衡态理想气体分子热运动速率在 $v_1 \sim v_2$ 范围内的概率 $P(v_1 \sim v_2)$ 为

$$P(v_1 \sim v_2) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \quad (4.2.35)$$

如果组成理想气体的分子数为 N , 由(4.2.6)式可知, 理想气体中分子热运动速率在 $v \sim v + dv$ 范围内的分子数为

$$dN = N4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \quad (4.2.36)$$

分子速率在 $v_1 \sim v_2$ 范围内的分子数 ΔN 为

$$\Delta N = N4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int_{v_1}^{v_2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \quad (4.2.37)$$

当 $v_2 \sim v_1 = \Delta v$ 很小时, $\Delta N \approx N \cdot 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 \Delta v$. 知道了速率概率密度函数 $f(v)$, 自然就可以求平衡态理想气体中分子的速率函数 $F(v)$ 的统计平均值为

$$\begin{aligned} \overline{F(v)} &= \int_0^{\infty} F(v) f(v) dv \\ &= 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int_0^{\infty} F(v) e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv \end{aligned} \quad (4.2.38)$$

从麦克斯韦速率分布函数 $f(v) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2$ 看, 平衡态理想气体中分子热运动速率太小或太大出现的概率都很小, 因为 v 太小时, $f(v)$ 中 v^2 太小, 而 v 太大时, $f(v)$ 中 $e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$ 太小. 而当分子热运动速率为某一 v_p 值附近时分子出现的概率最大, v_p 称为分子热运动的最概然速率. $f(v)$ 随 v 变化的关系曲线如图 4.4 所示. 最概然速率 v_p 可以由关系

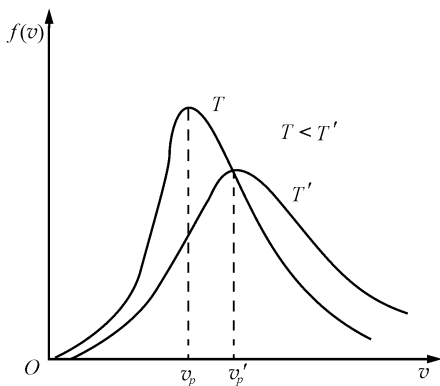


图 4.4

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \left[2ve^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} - v^2 \frac{m}{kT} ve^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} \right] = 0$$

求得为

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (4.2.39)$$

其中 R 为气体常数, $\mu = N_A m$ 为气体的摩尔质量. 由(4.2.38)式可求气体分子的速率函数的平均值, 譬如分子速率的统计平均值 \bar{v} 和分子热运动平动动能 $\bar{\epsilon}'$ 的统计平均值 $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \overline{mv^2}$ 分别为

$$\bar{v} = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int_0^{\infty} v e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \quad (4.2.40)$$

$$\bar{\epsilon}' = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{1}{2} mv^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv = \frac{3}{2} kT$$

这里得到分子平动动能的平均值与 4.1 节中得到的结果是一致的. 由于 $\frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{1}{2} m \bar{v^2} = \frac{3}{2} kT$, 所以气体分子热运动的方均根速率 $\sqrt{\bar{v^2}}$ 为

$$\sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \quad (4.2.41)$$

平衡态理想气体分子热运动的平均快慢可以用最概然速率 v_p , 平均速率 \bar{v} 和方均根速率 $\sqrt{\bar{v^2}}$ 三个速率中的一个来表述. 它们都与气体温度 T 的开方根成比例, 与分子质量 m 或气体的摩尔质量 μ 的开方根成反比, 它们的大小是同数量级的, 它们之间大小比为 $v_p : \bar{v} : \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$.

4.2.4 麦克斯韦分布律的应用

1. 理想气体的状态方程

我们首先通过麦克斯韦分布律来求处于平衡状态的理想气体内任一点 A 处的气体压强 p . 我们设想 A 点有一小面元 $d\sigma$ (见图 4.5), 研究面元 $d\sigma$ 两侧气体通过面元相互作用的正压力 dF . 设面元 $d\sigma$ 的法线方向为 x 轴正方向, 研究面元 $d\sigma$

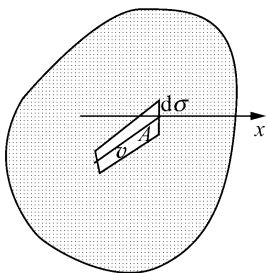


图 4.5

左边气体对右边气体的正压力. 这要求左边气体单位时间内通过面元 $d\sigma$ 给右边气体沿 x 方向的动量, 单位时间内 $d\sigma$ 面元左边速度在 \boldsymbol{v} 附近 $d\boldsymbol{v}$ 范围内的气体通过 $d\sigma$ 面元到 $d\sigma$ 右边的分子数显然为 $v_x d\sigma n f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v}$. 这些到 $d\sigma$ 右边的分子带给右边气体沿 x 方向的动量分量应为 $m v_x \cdot v_x d\sigma \cdot n f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = n m v_x^2 f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} d\sigma$. 单位时间内 $d\sigma$ 左边气体通过分子热运动跑到 $d\sigma$ 右边因而带给右边气体总的沿 x 方向的动量分量为

$$K_{\text{左} \rightarrow \text{右}} = \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n m v_x^2 \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_x dv_y dv_z d\sigma$$

注意,这里 v_x 的积分是从 0 到 ∞ , 因为 $v_x < 0$ 的气体分子不能从 $d\sigma$ 左边跑到 $d\sigma$ 右边. 所以 K 为

$$\begin{aligned} K_{\text{左} \rightarrow \text{右}} &= n m d\sigma \int_0^{\infty} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_y^2 / kT} dv_y \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_z^2 / kT} dv_z \end{aligned}$$

由表 4.3 中的积分公式可以很容易计算出 $\int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x = 1$, $\int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_z^2 / kT} dv_z = 1$, 所以

$$K_{\text{左} \rightarrow \text{右}} = n m \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} d\sigma \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x$$

同样,右边气体通过 $d\sigma$ 面元传给左边气体沿 x 轴反方向总的动量分量为

$$K_{\text{右} \rightarrow \text{左}} = n m \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} d\sigma \int_{-\infty}^0 v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x$$

注意,气体分子通过 $d\sigma$ 面元从右边跑到左边必须是 $v_x < 0$, 所以 $K_{\text{右} \rightarrow \text{左}}$ 的对 v_x 积分限是从 $-\infty$ 到 0. $d\sigma$ 面元右边气体由 $d\sigma$ 面元单位时间获得的净 x 方向总动量分量应为

$$\begin{aligned} &K_{\text{左} \rightarrow \text{右}} + K_{\text{右} \rightarrow \text{左}} \\ &= n m \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} d\sigma \left[\int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x + \int_{-\infty}^0 v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x \right] \\ &= n m \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} d\sigma \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x \end{aligned}$$

单位时间内面元 $d\sigma$ 右边气体获得的向 x 轴正方向的总净动量分量 ($K_{\text{左} \rightarrow \text{右}} + K_{\text{右} \rightarrow \text{左}}$) 即为左边气体通过 $d\sigma$ 面元对右边气体作用的正压力 dF . 利用表 4.3 给出的积分公式可得

$$\begin{aligned} dF &= K_{\text{左} \rightarrow \text{右}} + K_{\text{右} \rightarrow \text{左}} \\ &= n m \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} \cdot d\sigma \cdot 2 \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{m}{2kT}}} = nkT d\sigma \end{aligned}$$

所以,平衡态理想气体的压强 p 为

$$p = \frac{dF}{d\sigma} = nkT$$

设理想气体的体积为 V , 则

$$pV = nVnkT = NkT = \frac{N}{N_A} N_A kT = \nu RT$$

这里 $N = nV$ 为气体的分子数, N_A 为阿伏伽德罗常量, $R = N_A k$ 为气体常数, $\frac{N}{N_A} = \nu$ 为理想气体的摩尔数. 上式即为平衡态理想气体的状态方程.

2. 碰壁数与泻流

在 1.1 节中我们曾用直观近似的方法讨论碰壁数. 所谓碰壁数是指, 平衡态理想气体中由于分子的热运动, 单位时间内碰撞单位容器内表面上的气体分子数 Γ .

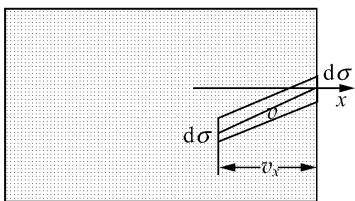


图 4.6

下面我们通过麦克斯韦分布律更精确地计算一下碰壁数 Γ . 图 4.6 为一个装理想气体的盒子, 并设盒内装的理想气体处于温度为 T 、分子数密度为 n 的平衡状态. 先讨论单位时间内同器壁内表面面元 $d\sigma$ 碰撞的分子数. 显然, 单位时间同 $d\sigma$ 碰撞的速度在 \boldsymbol{v} 附近 $d\boldsymbol{v}$ 范围内的分子都在以 $d\sigma$ 为底面以 v_x 为高的斜柱筒内 (见图 4.6), 故分子数为

$$\begin{aligned} v_x d\sigma n(\boldsymbol{v} \sim \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}) &= v_x d\sigma n f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} \cdot v_x dv_x dv_y dv_z \cdot d\sigma \end{aligned}$$

单位时间内同 $d\sigma$ 碰撞的各种速度的总分子数 ΔN 应为上面分子数对 $v_x > 0$ 和所有 v_y, v_z 值的积分, 即

$$\begin{aligned} \Delta N &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} d\sigma \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m v_y^2 / kT} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m v_z^2 / kT} dv_z \end{aligned}$$

利用表 4.3 中给出的积分公式可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m v_y^2 / kT} dv_y &= 1 \\ \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m v_z^2 / kT} dv_z &= 1 \end{aligned}$$

和

$$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/kT} dv_x = \frac{1}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

所以 ΔN 为

$$\Delta N = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} d\sigma$$

而碰壁数 $\Gamma = \frac{\Delta N}{d\sigma}$. 故碰壁数 Γ 为

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} \bar{n} \bar{v} \quad (4.2.42)$$

这里 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 为分子热运动平均速率. 在 1.1 节中我们用直观近似方法得到的碰壁数 $\Gamma = \frac{1}{6} \bar{n} \bar{v}$. 这只是近似结果, 现在我们得到了更精确的碰壁数公式 $\Gamma = \frac{1}{4} \bar{n} \bar{v}$.

如果把图 4.6 中容器壁上的小面元 $d\sigma$ 挖掉而成一小孔, 当然, 容器内的气体就会通过小孔跑出来, 单位时间通过小孔跑出来的分子数 $\Delta N = \frac{1}{4} \bar{n} \bar{v} d\sigma$. 如果小孔的面元 $d\sigma$ 很小, 从小孔跑出的气体分子数同容器内气体的分子数相比就非常小, 以致于跑出的这点分子对容器内的气体平衡状态的影响可以忽略, 这样的容器壁小孔的漏气现象称为泻流. 通常小孔截面的线度不大于气体分子的平均自由程 λ 时, 小孔的漏气就基本满足泻流条件. 在通常气体条件下, 气体分子的平均自由程 λ 大约是 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ cm, 所以要形成泻流, 小孔的截面线度不应大于 10^{-4} cm. 若小孔横截面积太大, 单位时间内与孔口碰撞的较多分子不再同向壁运动的气体分子碰撞就跑出容器了. 这样就会平均造成一种从气体内部指向孔口外的宏观压力, 在这压力作用下会形成气体整体地向孔口外流动的宏观气流. 这就不是泻流而是一般的流体流动的动力学问题了, 这种情况下的气体因各处压强不同也不再处于平衡状态.

由于泻流中气体系统仍可视作平衡状态, 从小孔泻流出来的气体分子的运动情况, 同在容器内处于平衡态时的情况相同, 因而泻流现象在实际应用中有广泛使用. 首先由于泻流中的气体仍处于平衡状态, 因而泻流出来的气体分子的速率分布遵守麦克斯韦速率分布律, 所以单位时间从泻流小孔跑出的分子数 ΔN 仍可表示为

$$\Delta N = \frac{1}{4} \bar{n} \bar{v} d\sigma = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} d\sigma$$

此式指出,分子质量 m 越小,泻流中跑出的气体分子越多. 根据泻流的这种特性,可以利用泻流进行同位素混合气体的同位素分离. 利用泻流方法进行同位素分离的典型实例是浓缩核能燃料 ^{235}U . 天然铀化合物中所含的铀主要是同位素 ^{238}U ,同位素 ^{235}U 含量很少. 先使天然铀同氟化合成氟化铀(UF_6),室温下 UF_6 是气体. 把氟化铀气体装在有泻流小孔的容器内进行泻流,泻流出来的氟化铀气体中含 ^{235}U 的 UF_6 比例增大. 反复多次泻流,会使泻流出来的 UF_6 中的 ^{235}U 浓度越来越大,最后使含 ^{235}U 的 UF_6 完全分离出来,然后使分离出来的含 ^{235}U 的 UF_6 进行化学分解得到核能燃料需要的 ^{235}U 同位素.

从泻流小孔射出的气体分子不仅仍保持平衡态气体分子的热运动分布规律,而且射出的分子束中的分子之间平均距离较大,分子之间的相互作用可以完全忽略,因此,泻流出来的分子束为研究单个分子的性质创造了条件. 对于被蒸发的金属气体或惰性气体,其分子都是单原子分子,因此,其泻流分子束中的分子其实就是原子,这为研究单个原子的性质或原子核的性质奠定了基础. 同时,使从泻流小孔出来的泻流分子或原子束经过准直狭缝,可以使其变成很细的分子或原子射线束,为实验的精确观测创造更好的条件. 1921年,施特恩(O. Stern)和格拉赫(W. Gerlach)首先利用原子射线束在不均匀磁场中的偏转证实了电子自旋和自旋磁矩的存在. 此后,拉比又通过更精确的原子射线束实验测定了核磁矩. 实际上,原子、分子射线束技术是近代物理研究的重要技术条件.

4.2.5 麦克斯韦速率分布律的实验验证

由于泻流分子射线束中的分子速率分布应遵守麦克斯韦速率分布律,因此,可以通过对泻流分子射线束中各种速率分子数的测定来验证麦克斯韦分布律的正确性.

1. 葛正权实验

1934年,我国物理学家葛正权利用如图 4.7 所示的装置测定了泻流分子射线束中各种速率的分子数. 图 4.7 中的 R 是带有小缝 s 的转动圆筒,圆筒转动的角速度为 ω ,圆筒的直径为 D ,圆筒内的 G 是贴在圆筒内壁上的弯曲玻璃板,此板可以沉积射到它上面的各种速率的分子. 葛正权使铍在原子炉中蒸发成单原子分子蒸气(蒸气压 $0.2 \sim 0.9$ mmHg). 从原子炉中泻流出来的分子射线束经转动圆筒小缝 s 进入圆筒,当圆筒不转动时,分子射线束中的分子都射在 G 板的 P 处.

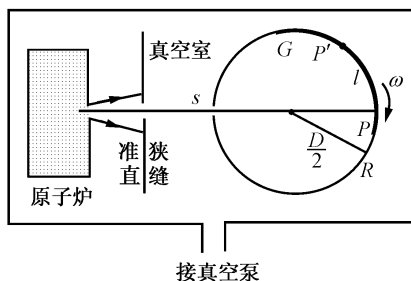


图 4.7

当圆筒以角速度 ω 顺时针转动时,分子射线束中速率为 v 的分子,因从 s 缝进入圆筒后到弯曲玻璃板 G 上需要经历 $\frac{D}{v}$ 的时间,所以不能再射到 G 板上的 P 处,而是射到 G 板上的 P' 处.若 PP' 弧长为 l ,显然有关系

$$\frac{D}{v} = \frac{2l}{D\omega}$$

或者

$$l = \frac{D^2 \omega}{2v} \quad (4.2.43)$$

它给出了弯曲玻璃板 G 上不同弧长 l 处沉积的分子与其速率 v 之间的关系.测量不同弧长 l 处沉积的分子层厚度,即可求得分子射线束中各种速率附近的分子数相对大小,从而得出分子速率的分布律,并可与理论上的麦克斯韦速率分布律进行比较.

2. 米勒(Miller)和库什(Kusch)实验

1956 年米勒与库什采用如图 4.8 所示的装置,更精确地验证了麦克斯韦速率分布律.实验原理是这样:先将钷放在原子炉中加热变成原子蒸气,然后由原子炉泻流小孔泻出成原子射线束.原子射线束中的钷原子经过转动圆柱的螺旋形小槽射入检测器,在检测器中钷原子在检测器的钨线电极与金属圆筒电极之间的电场电离,电离后的钷正离子被金属圆筒电极所收集形成离子电流.由离子电流的大小可以表示出进入检测器中的钷原子射线束的强度(单位时间内通过原子射线束单位横截面的原子数) $I(v)$. 实验装置中的带螺旋形小槽的转动圆柱实际上是一个原子滤速器.如果圆柱上的小槽入口缝与小槽出口缝间的夹角为 φ ,圆柱长为 l ,圆柱转动角速度为 ω ,显然,原子射线束中只有速率满足关系

$$\frac{l}{v} = \frac{\varphi}{\omega}$$

的钷原子才能通过小槽进入检测器,所以,检测器接收的钷原子的速率必须满足关系

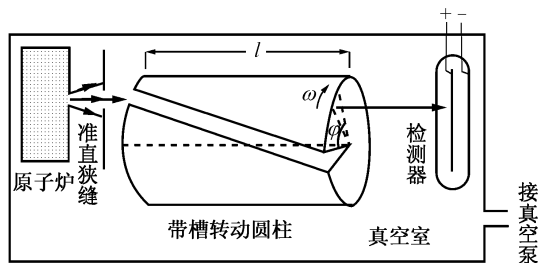


图 4.8

$$v = \frac{\omega}{\varphi} l \quad (4.2.44)$$

装置的 l 和 φ 都是一定的, 调节圆柱的角速度 ω , 检测器可以测出不同速率的原子射线束强度 $I(v)$ (由离子电流大小来表示)。

从麦克斯韦分布律出发, 可以得到从泻流小孔的单位横截面单位时间射出的分子(原子)数, 这分子数当然就是碰壁数 Γ , 且 Γ 为

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} n \int_0^{\infty} v f(v) dv \\ &= \int_0^{\infty} \frac{1}{4} n 4\pi \left[\frac{m}{2\pi RT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} v^3 dv \end{aligned} \quad (4.2.45)$$

从泻流小孔单位横截面单位时间射出的分子数(即碰壁数)也就是从小孔射出的分子(原子)射线束的总强度, 而分子(原子)射线束中分子速率为 v 的分子(原子)束强度 $I(v)$ 与分子(原子)束总强度 Γ 之间关系为

$$\Gamma = \int_0^{\infty} I(v) dv \quad (4.2.46)$$

由碰壁数(4.2.45)式和(4.2.46)式两种表示可以看出, 分子(原子)射线束中分子速率为 v 的分子(原子)束强度应为

$$I(v) = \frac{1}{4} n \cdot 4\pi \left[\frac{m}{2\pi RT} \right]^{3/2} v^3 e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} \quad (4.2.47)$$

如果麦克斯韦速率分布律正确的话, 葛正权实验和米勒-库什实验测得的速率为 v 的分子(原子)束强度 $I(v)$, 应该与 $v^3 e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$ 成比例. 这两个实验结果确实证实了这一结论, 从而肯定了麦克斯韦分布律的正确性。

4.3 玻尔兹曼分布律

4.3.1 玻尔兹曼分子数密度分布律

在上一节我们讨论了平衡态理想气体的分子速度分布律和速率分布律, 那么, 平衡态理想气体中分子的空间位置分布情况如何呢? 我们说如果理想气体不受外力场作用, 或者虽受外力场作用, 但在作用较弱可以忽略的条件下, 气体所占据空间的各点从物理性质看是相同的, 或者说, 空间各点是均匀的. 因此, 平衡态理想气体中分子的空间分布是均匀的, 分子数密度 n 处处相同, 如气体所占空间体积为 V , 气体总的分子数为 N , 分子数密度 $n = \frac{N}{V}$. 如果我们讨论的平衡态理想气体是处于外力场中, 由于空间各处的均匀性遭到了破坏, 平衡态理想气体中的分子空

间分布就不均匀了.用概率的话来说,分子在各处相同的体积内出现的概率就不相同了,各处分子数密度 n 也不相同, n 变成了空间位置 \mathbf{r} 的函数, $n = n(\mathbf{r}) = n(x, y, z)$. 典型的例子就是地球周围的大气因受地球重力场的作用,其分子数密度 n 随高度升高而减小.由于压强 $p = nkT$,故压强也随高度而减小.下面我们就来讨论在重力场作用下平衡态理想气体的分子数密度 n 随高度变化的规律,这种变化规律称为重力场中气体分子数密度分布律.

图 4.9 为一装在圆筒容器里的平衡态理想气体.考虑气体受重力场的作用,气体分子的质量设为 m ,圆筒横截面设为 ΔS ,取垂直地面向上的方向作为 z 轴,原点设在圆筒底面 O 点.由于受重力场作用,气体压强应是 z 的函数,高度 z 处的压强为 $p(z)$, $z + dz$ 高度的压强为 $p(z + dz)$, z 处分子数密度为 $n(z)$.考虑圆筒内 $z \sim z + dz$ 一小段气体层的力学平衡条件,得

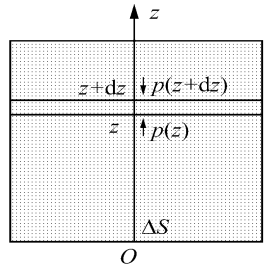


图 4.9

$$p(z + dz)\Delta S + nmg\Delta S dz = p(z)\Delta S$$

或

$$p(z + dz) - p(z) = dp = -nmgdz \quad (4.3.1)$$

由于理想气体压强 $p = nkT$,所以 $dp = kTdn$.将此式代入(4.3.1)式并稍加整理,得

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT}dz \quad (4.3.2)$$

设 $z=0$ (圆筒底面)高度的分子数密度为 n_0 ,并对(4.3.2)式两边积分,可得

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/kT} \quad (4.3.3)$$

由压强公式 $p = nkT$ 可得压强随 z 的变化关系为

$$p(z) = n(z)kT = n_0 kT e^{-mgz/kT} = p_0 e^{-mgz/kT} \quad (4.3.4)$$

p_0 为圆筒底面处($z=0$)的气体压强.此式称为等温气压公式.对于地面上的大气来说,此式仍然成立.此时可取地面处 $z=0$,距地面高度 z 处压强为 $p(z)$,则高度 z 为

$$z = -H \ln \frac{p(z)}{p_0} \quad (4.3.5)$$

式中 p_0 为地面压强,其中 H 为

$$H = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{\mu g} \quad (4.3.6)$$

这里 $\mu = N_A m$ 为大气摩尔质量. 利用(4.3.5)式可以通过测压强 $p(z)$ 来估算高度, 在登山运动和航空驾驶中常常用此式来测高.

我们再来讨论重力场中气体分子数密度的分布律(4.3.3)式. 取气体分子在 $z=0$ 处分子的重力势能为零, 则处于 z 处的分子重力势能 $\varepsilon_p(z) = mgz$. 所以(4.3.3)式可表示为

$$n(z) = n_0 e^{-\varepsilon_p(z)/kT} \quad (4.3.7)$$

此式表明, 重力场中温度为 T 的平衡态气体中, 分子数密度 n 是随分子的重力势能 ε_p 按 e 的负指数规律变化的. 应该强调, 平衡态理想气体系统在重力场中得出的这个结论, 根据系统的统计理论可以证明, 是具有普遍性的. 就是说, 在任何保守力场中处于温度为 T 的平衡状态理想气体里, $\mathbf{r}(x, y, z)$ 处的分子数密度 $n(\mathbf{r})$ 是与分子在该处的势能 $\varepsilon_p(\mathbf{r})$ 呈 e 的负指数关系, 即

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\varepsilon_p(\mathbf{r})/kT} \quad (4.3.8)$$

n_0 为分子势能 $\varepsilon_p = 0$ 处的分子数密度. (4.3.8)式表述的分子数密度遵守的规律称为玻尔兹曼分子数密度分布律. 在分离大分子或微粒的超速离心机里, 若大分子(或微粒)质量为 m , 离心机旋转角速度为 ω , 则分子(或微粒)受惯性离心力 $\mathbf{f} = m\omega^2 \mathbf{r}$ 作用, 其离心势能 $\varepsilon_p(\mathbf{r})$ 为

$$\varepsilon_p(\mathbf{r}) = - \int_0^r m\omega^2 r dr = - \frac{1}{2} m\omega^2 r^2$$

以 ω 角速度转动的离心机里大分子(或微粒)的分子数密度的径向分布由(4.3.8)式可得

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-m\omega^2 r^2/2kT}$$

n_0 为 $r=0$ 处的分子数密度. 由于超高速离心机的转速 ω 可高达每秒千转, 质量 m 不同的大分子(或微粒)可以由上式按 r 的不同分离开来.

根据玻尔兹曼分子数密度分布律(4.3.8)式, 处于外力场中的平衡态理想气体内 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 处 $dV = dx dy dz$ 空间体积元内的气体分子数为

$$dN = n(\mathbf{r}) dV = n_0 e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz \quad (4.3.9)$$

如果理想气体的体积为 V , 总分子数为 N , 且注意到 $N = \iiint_V n dV =$

$n_0 \iiint_V e^{-\varepsilon_p/kT} dx dy dz$, 则气体中单个分子在 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 处 $dV = dx dy dz$ 空间体积元内出现的概率 $f(x, y, z) dx dy dz$ 应为

$$\begin{aligned} f(x, y, z) dx dy dz &= \frac{dN}{N} = \frac{n_0}{N} e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz \\ &= \frac{1}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz} \cdot e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

而函数

$$f(x, y, z) = \frac{n_0}{N} e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} = \frac{e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT}}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz} \quad (4.3.11)$$

为气体中单个分子在气体内 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 处单位空间体积内出现的概率, 称为气体内分子的位置概率密度函数, 或称为气体分子的位置分布函数. 根据分子位置的概率密度函数(4.3.11)式或(4.3.10)式, 可以求平衡态理想气体中分子在任何气体空间范围内出现的概率和分子位置函数量 $F(x, y, z)$ 的统计平均值 $\overline{F(x, y, z)}$, 即

$$\overline{F(x, y, z)} = \iiint_V f(x, y, z) F(x, y, z) dx dy dz \quad (4.3.12)$$

4.3.2 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

处于温度为 T 的平衡态理想气体, 其分子的速度分布函数(速度概率密度函数) $f(v_x, v_y, v_z)$ 为

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$$

速度分布函数是描述气体分子在速度空间的分布情况的. 而玻尔兹曼的气体分子位置分布函数(位置概率密度函数) $f(x, y, z)$ 为

$$\begin{aligned} f(x, y, z) &= \frac{n_0}{N} e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} \\ &= \frac{1}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz} e^{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT} \end{aligned}$$

它是描述在外力场中温度为 T 的平衡态理想气体中分子在空间各处分布情况的. 在经典力学中, 质点的速度 (v_x, v_y, v_z) 和位置 (x, y, z) 被用来描述质点的运动状态. 如果气体的分子被视为经典的质点, 则其运动状态就是由其速度和位置六个参量 (v_x, v_y, v_z, x, y, z) 来描述的. 在统计物理学里, 为了描述单个分子的运动状态, 把速度空间和位置空间合起来组成一个由 x, y, z, v_x, v_y, v_z 六个相互正交的坐标轴构成的六维空间, 这种空间称相空间. 单个分子的一个运动状态就对应相空间的一个点, 这个表示分子运动状态的点称为代表点. 由于分子的速度分布与位置分布是相互独立的, 位置分布函数和速度分布函数可以乘起来, 组成分子在相空间的分布:

$$\begin{aligned}
 f_{\text{MB}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) &= f_{\text{MB}}(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = f(x, y, z) f(v_x, v_y, v_z) \\
 &= \frac{1}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p/kT} dV} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\left[\varepsilon_p(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} m v^2 \right] / kT} \\
 &= \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} \quad (4.3.13)
 \end{aligned}$$

式中 $\varepsilon = \varepsilon_p(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} m v^2$ 是分子的总能量. $f_{\text{MB}}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ 称为麦克斯韦-玻尔兹曼分布律, 简称 MB 分布. $f_{\text{MB}}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ 表示处于外力场温度为 T 的平衡态理想气体中的分子在空间 \mathbf{r} 处单位空间体积内速度在速度空间 \mathbf{v} 处单位速度空间内出现的概率. 或者说, $f_{\text{MB}}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ 是处于外力场温度为 T 的平衡态理想气体中的分子在相空间的代表点出现于相空间 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) 处单位相空间体积内的概率. 处于外力场温度为 T 的平衡态理想气体中的分子, 位置在 $x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz$, 速度在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 范围内出现的概率为

$$\begin{aligned}
 &f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \\
 &= \frac{1}{\iiint_V e^{-\varepsilon_p/kT} dV} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (4.3.14)
 \end{aligned}$$

处于外力场温度为 T 的理想气体中, \mathbf{r} 处 $dV = dx dy dz$ 空间体积元内速度在 $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ 范围内的分子数 dN 为

$$dN = N f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

$$= n_0 \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\varepsilon(x, y, z, v_x, v_y, v_z)/kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (4.3.15)$$

这里 N 为气体的总分子数, n_0 为分子势能 $\varepsilon_p(\mathbf{r}) = 0$ 处的分子数密度, $\varepsilon(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$ 为分子总能量. 这里需要强调指出, MB 分布函数中的分子总能量 ε , 对于原子内部能量不变的单原子分子来说就是分子的势能 ε_p 和平动动能 $\varepsilon_k = \frac{1}{2} m v^2$ 之和, 即 $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_k$. 由系统的统计理论可以证明, 对于多原子分子来说, 上述的 MB 分布律还是正确的, 不过分布函数中的分子总能量 $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_k$. 动能 ε_k 不仅包括分子的平动动能, 还包括分子内部的转动动能和振动动能; 而 ε_p 既包括分子的外力场势能, 也包括分子内原子之间的相互作用势能.

4.4 能量均分定理与理想气体的热容量

4.4.1 自由度与能量均分定理

1. 自由度

为了研究分子在热运动中热运动能量在各种运动形式间的分配问题, 需要引出自由度的概念.

在研究气体分子的热运动中, 我们往往把单原子分子(如惰性气体分子、金属蒸气分子)视为一个质点粒子而不考虑其原子内部物质的结构和运动, 其原因是要改变原子内部的结构和运动状态需要的能量比通常温度下的分子热运动能量大得多, 约为几电子伏特(eV), 而分子的热运动能量只有 kT 的数量级, T 取 300K 时, $kT \approx 2.6 \times 10^{-2} \text{ eV} \ll 1 \text{ eV}$. 这样, 通过分子在热运动过程中碰撞进行的热运动能量交换是不可能改变原子内部的结构和运动状态的, 或者说, 原子内部的物质是不参与通常温度下的热运动的. 在这种情况下, 我们可以把热运动中的单原子分子视为一个不考虑其内部结构的质点粒子. 在经典力学中, 这样一个质点粒子的空间位置需要用三个相互独立的坐标量来确定. 对于双原子分子(如 O_2 , N_2 等), 若把原子视为质点粒子的话, 从力学角度看则是一个不受约束的两个质点的力学系统, 要完全确定这个力学系统在空间的位形, 则需要六个独立的坐标量. 对于 n 个原子组成的分子来说, 则可视为一个不受约束的 n 个质点组成的力学系统, 要确定这个力学系统的空间位形, 就需要 $3n$ 个独立的坐标量. 总之, 要完全确定一个力学系统的空间位形, 需要一定数目的相互独立的坐标量, 这相互独立的坐标量数目称为力学系统的自由度, 或简称自由度. n 个不受约束的质点组成的力学系统的 $3n$ 自由度可以按照系统的不同运动形式来加以划分. 一个质点(单原子分子)的空间运动形式只有位置移动, 质点的 3 个自由度称为移动自由度. 两个质点系统

(双原子分子)有质心的平动、绕质心的转动和两质点间的相对振动三种运动形式,其六个自由度中有三个是随质心平动的自由度,两质点系统中由于沿两质点连线为轴的转动惯量可以忽略不计,故其转动运动只可分为绕与两质点连线相互垂直的两个轴的转动运动,故两质点系统绕质心的转动运动只有两个转动自由度,两质点间的振动运动占有一个振动自由度. n 个质点系统(n 个原子的分子)的 $3n$ 个自由度中,有三个是随其质心平动的自由度,有三个是绕过质心而又相互垂直的三个轴转动的转动自由度,其余 $(3n - 6)$ 个自由度属于质点间作相对振动的振动自由度. 多原子分子在热运动过程中,随质心的平动运动、绕质心的转动运动以及其原子之间的振动运动一般都是参与分子的热运动的,所以在研究分子热运动能量时,一般这三种运动形式的能量都应该考虑.

2. 能量均分定理

在 4.2 节中我们讨论过处于温度为 T 的平衡态理想气体中分子热运动的速度分布律和速率分布律. 从麦克斯韦速度、速率分布函数出发,我们可以计算平衡态理想气体分子的热运动平动动能的平均值 $\overline{\epsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \frac{3}{2} kT$. 由于麦克斯韦速度分布函数可分成分子质心平动运动的分速度 v_x, v_y, v_z 的分布函数 $f(v_x) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT}$, $f(v_y) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_y^2 / kT}$ 和 $f(v_z) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_z^2 / kT}$ 的乘积,即

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z) &= f(v_x) f(v_y) f(v_z) \\ &= \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_y^2 / kT} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_z^2 / kT} \end{aligned}$$

利用表 4.3 给出的积分公式,容易得到分速度分布函数 $f(v_x), f(v_y), f(v_z)$ 都是满足归一化条件的,即

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x = 1$$

所以很容易证明,平衡态理想气体的分子平动热运动的每个自由度的平均热运动动能 $\frac{1}{2} m \overline{v_x^2}, \frac{1}{2} m \overline{v_y^2}, \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$ 是相等的,而且都等于 $\frac{1}{2} kT$, 即

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} &= \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} \\ &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} m \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x \\
 &= m \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} \int_0^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x \\
 &= \frac{1}{2} kT \tag{4.4.1}
 \end{aligned}$$

从热力学第二定律角度看,容易理解由麦克斯韦分布律给出的平衡态理想气体分子的每个平动自由度的平均热运动动能相等,并等于 $\frac{1}{2} kT$,即分子总平动动能平均值 $\frac{3}{2} kT$ 的 $\frac{1}{3}$.我们知道,处于平衡状态的理想气体是系统熵值最大的状态,气体分子的热运动情况也最混乱最无序,这就要求分子沿各个方向的平动运动平均看不应有什么差异,即使在某一瞬时由于涨落现象导致分子的某一自由度(如 x 平动自由度)运动能量比其他两个平动自由度大了一点,通过分子间的频繁碰撞,能量大的自由度的运动能量也会向能量小的自由度运动转移,以便使系统保持在最无序的熵最大状态.所以,平衡状态下气体分子各个自由度的热运动平均动能相等正是平衡状态熵值最大,分子热运动最混乱无序的一种表现.

由于分子的转动运动和分子内原子之间的相对振动运动也参与热运动,同时,在平衡状态下气体系统的分子热运动总是趋于尽可能混乱和无序的熵最大状态,所以,不仅分子热运动能量在分子的各平动自由度上是平均分配的,而且在各振动自由度和转动自由度上也应该平均分配.就是说,不管是分子的平动自由度、转动自由度或振动自由度,每个自由度的平均热运动动能都应该相等,并且应和一个平动自由度的平均热运动动能一样,都等于 $\frac{1}{2} kT$.以上分析也可以从经典统计理论中得到证明.总之,分析和理论都表明,有一条分子热运动能量按自由度均分的重要定理,称为能量均分定理,这条定理是:在温度为 T 的平衡状态下,系统中分子的每个自由度都有相等的平均热运动动能,其大小等于 $\frac{1}{2} kT$.在力学中我们知道,一个谐振动的平均动能等于它的平均势能,因此,在温度为 T 的平衡状态下,系统中分子的一个振动自由度既然有 $\frac{1}{2} kT$ 的平均振动动能,自然也应该有 $\frac{1}{2} kT$ 的平均振动势能.所以热运动分子的一个振动自由度具有的平均热运动能量为 kT .如果我们研究的温度为 T 的平衡态理想气体的分子有 t 个平动自由度, r 个转动自由度和 s 个振动自由度,则按能量均分定理,每个分子的平均热运动能量 $\bar{\epsilon}$ 应为

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2s) \frac{1}{2} kT \quad (4.4.2)$$

对于单原子分子, $t=3$, $r=s=0$, 分子平均热运动能量 $\bar{\varepsilon}$ 为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (4.4.3)$$

对于双原子分子, $t=3$, $r=2$, $s=1$, 分子平均热运动能量 $\bar{\varepsilon}$ 为

$$\bar{\varepsilon} = (3 + 2 + 2) \frac{1}{2} kT = \frac{7}{2} kT \quad (4.4.4)$$

对于 n 个原子组成的分子 ($n \geq 3$), 且 n 个原子不排列在一条直线上 (若排列在一条直线上, 分子的转动自由度数为 2), $t=3$, $r=3$, $s=(3n-6)$, 分子平均热运动能量 $\bar{\varepsilon}$ 为

$$\bar{\varepsilon} = [3 + 3 + 2(3n - 6)] \frac{1}{2} kT \quad (4.4.5)$$

4.4.2 理想气体的内能与热容量

理想气体是忽略分子之间相互作用力因而也没有分子之间相互作用势能的气体. 因此, 理想气体的内能就是组成该气体的 N 个分子的热运动能量之和. 由于处于温度为 T 的平衡状态下, 理想气体的分子平均热运动能量 $\bar{\varepsilon}$ 如公式 (4.4.2) 所示, 所以, 温度为 T 的平衡态理想气体系统的内能 U 为

$$\begin{aligned} U &= N\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) NkT \\ &= \frac{1}{2} (t + r + 2s) \nu RT \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

这里 $R = N_A k$ 为气体常数, $\nu = \frac{N}{N_A}$ 为气体的摩尔数, N_A 为阿伏伽德罗常量. 对于单原子分子的理想气体, 内能 (4.4.6) 式变为

$$U = \frac{3}{2} \nu RT \quad (4.4.7)$$

对于双原子分子的理想气体, 其内能为

$$U = \frac{7}{2} \nu RT \quad (4.4.8)$$

理想气体的摩尔内能 u 由 (4.4.6) 式可知为

$$u = \frac{1}{2}(t + r + 2s) RT \quad (4.4.9)$$

从经典统计理论得出的理想气体内能公式(4.4.6)表明,理想气体的内能与气体包含的物质的量(由摩尔数 ν 表示)、气体分子内的原子数(分子的自由度)和气体的温度 T 有关,与气体的体积和压强都无关,这是与焦耳定律相一致的. 根据理想气体的内能公式(4.4.6),可以得到理想气体的定容热容 C_V 为

$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_\nu = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2}(t + r + 2s) \nu R \quad (4.4.10)$$

由理想气体的摩尔内能公式(4.4.9)也可以给出理想气体的定容摩尔热容 $C_{V,m}$ 为

$$C_{V,m} = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2}(t + r + 2s) R \quad (4.4.11)$$

此式表明,理想气体的定容摩尔热容 $C_{V,m}$ 与温度 T 无关,完全由理想气体的分子自由度所决定.

若取 $R \approx 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则单原子分子的理想气体的定容摩尔热容

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R \approx 3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4.4.12)$$

双原子分子理想气体的定容摩尔热容

$$C_{V,m} = \frac{7}{2} R \approx 7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4.4.13)$$

为了把以上由经典统计理论得出的结果同实验结果进行比较,在表 4.4 中我们给出几种单原子分子、双原子分子和多原子分子理想气体在 0°C 的 $C_{V,m}$ 实验值. 表 4.5 给出不同温度下几种双原子分子理想气体 $C_{V,m}$ 的实验值,表 4.6 给出氢气在不同温度下的 $C_{V,m}$ 实验值. 把理想气体 $C_{V,m}$ 的理论结果和三个表所给出的实验结果进行比较,可以得出如下几点结论.

(1) 从表 4.4 中的单原子分子气体的 $C_{V,m}$ 实验值看,单原子分子气体的 $C_{V,m}$ 实验值都与(4.4.12)式给出 $C_{V,m}$ 理论值非常接近,理论与实验结果符合得比较好.

(2) 从表 4.5 看,双原子分子气体的 $C_{V,m}$ 实验值与(4.4.13)式给出的理论值结果不一致.(4.4.13)式给出 $C_{V,m}$ 理论值是 $C_{V,m} \approx 7 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,且 $C_{V,m}$ 与温度无关. 而 $C_{V,m}$ 的实验结果由表 4.5 看是随温度变化的,温度升高 $C_{V,m}$ 增大. 特别是从表 4.4 氢气的 $C_{V,m}$ 实验结果看,在温度很低(-183°C 以下)时,其 $C_{V,m}$ 实验值接近于 $\frac{3}{2} R \approx 3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,而在常温($0 \sim 500^\circ\text{C}$)时,双原子分子氢气的

$C_{V,m}$ 实验值接近 $\frac{5}{2}R \approx 5\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 只有在温度很高(对氢气来说在 2500°C 以上,一般双原子分子气体在 1400°C 以上)时, $C_{V,m}$ 的实验值才接近于理论值 $7\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 双原子分子氢气的 $C_{V,m}$ 与温度 T 的实验关系曲线如图 4.10 所示.

(3) 三原子以上的分子气体,其 $C_{V,m}$ 的实验结果(见表 4.4)与理论结果也不一致.常温下, CO_2 , H_2O , CH_4 的 $C_{V,m}$ 接近于 $\frac{6}{2}R \approx 6\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

表 4.4 0°C 下几种气体的 $C_{V,m}$ 实验值

单原子分子气体	He	Ne	Ar	Kr	Xe	单原子 N
$C_{V,m}/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	2.96	3.08	2.98	2.92	3.00	2.96
双原子分子气体	H_2	O_2	N_2	CO	NO	Cl_2
$C_{V,m}/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	4.85	5.01	4.97	4.97	5.10	6.00
多原子分子气体	CO_2	H_2O	CH_4	C_2H_2	C_3H_6	NH_3
$C_{V,m}/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	6.44	5.98	6.28	7.97	12.26	6.80

表 4.5 不同温度下几种双原子气体 $C_{V,m}$ 实验值

$C_{V,m}$ 气体	H_2	O_2	N_2	CO
温度/ $^\circ\text{C}$				
0	4.849	5.096	4.968	4.970
200	4.998	5.374	5.553	5.095
400	5.035	5.838	5.317	5.412
600	5.310	6.183	5.638	5.753
800	5.292	6.422	5.920	6.033
1000	5.486	6.592	6.144	6.247
1200	5.694	6.729	6.313	6.407
1400	5.896	6.851	6.450	6.528

表 4.6 不同温度下氢气的定容摩尔热容

温度/ $^\circ\text{C}$	-233	-183	-76	0	500	1000	1500	2000	2500
$C_{V,m}/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	2.98	3.25	4.38	4.849	5.074	5.486	5.990	6.387	6.688

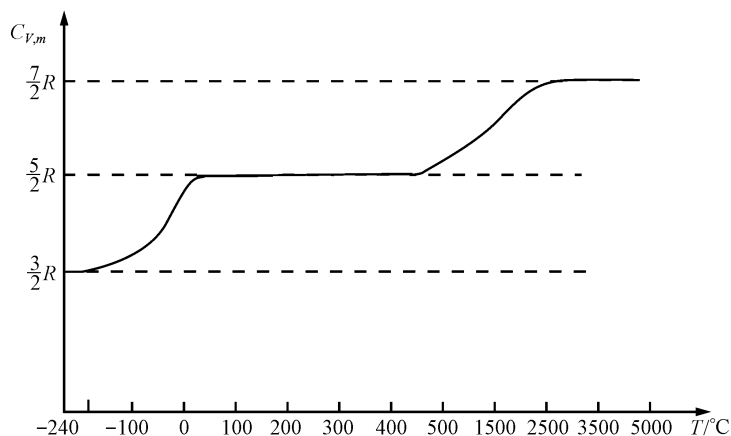


图 4.10

对于双原子分子气体, $C_{V,m}$ 的实验结果共同表现出这样的特征: 在温度很低(对 H_2 来说在 $-183^\circ C$ 以下)时, $C_{V,m} \approx \frac{3}{2}R$; 在通常温度(对 H_2 来说在 $0 \sim 800^\circ C$ 之间)下, $C_{V,m} \approx \frac{5}{2}R$; 在高温(对 H_2 来说在 $2500^\circ C$ 以上)时, $C_{V,m}$ 才与理论值 $C_{V,m} \approx \frac{7}{2}R$ 相接近, $C_{V,m}$ 与温度 T 的关系曲线都如图 4.10 所示的氢气的曲线. 双原子分子气体热容量的这些普遍性特征表明: 在低温下, 气体分子的转动与振动运动似乎不参与热运动, 分子的热运动只是分子的平动运动, 换句话说, 在低温下分子的转动与振动运动都被“冻结”了; 在通常温度下, 分子的振动运动仍被“冻结”着, 只有平动与转动运动参与热运动; 只有在高温情况下, 分子的平动、转动和振动三种运动形式才都参与热运动. 至于低温、高温的界限, 对不同气体来说是不同的. 双原子分子气体为什么在低温下, 分子的转动、振动运动不参与热运动? 又为什么在通常温度下, 分子的振动运动不参与热运动? 为什么只有在高温条件下, 分子平动、转动和振动三种运动才都参与热运动? 要回答这些问题, 需要借助于量子理论.

上面对气体热容的讨论是建立在能量均分定理基础之上的, 而能量均分定理是经典统计理论的结果. 经典统计理论把组成气体的分子视为一个经典的力学系统, 把像分子这样小的微观物体内绕分子质心转动的运动和原子间的相对振动运动看成和一个宏观物体组成的力学系统的转动、振动情况一样, 因而认为分子的平动、分子内的原子绕分子质心轴的转动以及原子之间的相对振动同宏观物体组成的力学系统一样, 其平动、转动和振动运动的能量值都是可以连续变化的. 因而认为在分子热运动中, 三种运动形式中哪种运动形式的能量大了, 就可以一点一点连

续地交出—部分给其他两种运动形式,最后达到每种运动形式的每个自由度平均热运动动能都相等.其实,分子、原子这种微观粒子的平动、转动和振动运动的运动图像和能量转移并不是这样,微观粒子的运动是遵守量子力学规律的.对于分子间平均距离较大、分子在尺度很大(同分子、原子尺度相比)的容器内热运动的气体来说,分子的平动运动还可近似地用经典力学的能量概念图像去想像,至于分子内的原子绕过分子质心的轴转动和原子间的相对振动运动,同宏观物体的运动概念和图像就完全不同了.其重要不同之一是分子内原子绕过分子质心轴的转动运动和原子之间的振动运动的能量取值是量子化的,就是说,分子的转动运动的能量和分子内原子间的振动运动能量只能取某些特定的能量值的运动才存在.这些特定的能量值取值是不连续的,这些不连续的转动能量值构成分子的转动能级.同样,分子内原子振动的不连续能量值构成分子的振动能级.通常分子都处在转动和振动能级中的最低能量状态上,这种能级中最低能量值状态称为基态,比基态能量高的能量状态称为激发态.量子理论给出的分子转动能级公式为

$$\varepsilon'_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (4.4.14)$$

这里 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 称为普朗克(Planck)常量, I 为分子绕过质心转轴的转动惯量, l 为转动量子数(或角量子数).由分子光谱实验测得的 H_2 分子的转动惯量 $I = 4.59 \times 10^{-48} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$, H_2 分子转动能级的第一激发态与基态的能量差(能级间隔) $\Delta \varepsilon'_l = 2 \frac{h^2}{8\pi^2 I} = 2.44 \times 10^{-21} \text{ J}$.当氢气处于温度为 T 的平衡态时,气体分子的平均热运动平动动能 $\overline{\varepsilon'_k}$ 的数量级为 kT .要想使氢气分子热运动的平动能量与其转动能量能够明显地相互转换,即使氢气的转动运动参与热运动能量交换,氢气的温度 T 显然应该满足关系 $kT \geq \Delta \varepsilon'_l$, 即温度 T 应满足

$$T \geq \frac{\Delta \varepsilon'_l}{k} = \frac{2.44 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23}} = 177 \text{ K}$$

当氢气温度太低(小于 177K)时,绝大多数氢气分子热运动的动能小于转动能级间隔 $\Delta \varepsilon'_l$.即使氢分子热运动碰撞再频繁,也不会使处于基态转动运动的氢分子变化到激发态,这就好像氢分子转动运动冻结在基态状态上一样,因而转动运动不会对气体热容量作出贡献.至于双原子分子的振动运动,量子理论指出其能量也是量子化的,其量子化能级公式为

$$\varepsilon'_n = \left[n + \frac{1}{2} \right] h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.4.15)$$

这里 ν 为分子内两原子间作相对振动的振动频率, n 为振动量子数.从分子振动

光谱实验发现,双原子分子的振动频率的数量级为 10^{14} Hz,这样,分子的振动能级间隔 $\Delta \varepsilon^s = h\nu \approx 6 \times 10^{-20}$ J. 通过分子热运动碰撞,要想使较多的分子在碰撞中吸收分子热运动平动动能而使分子从振动基态跃迁到振动激发态,双原子分子气体的温度 T 应满足关系

$$T \geq \frac{\Delta \varepsilon^s}{k} = \frac{6 \times 10^{-20}}{1.4 \times 10^{-23}} \approx 4 \times 10^3 \text{ K}$$

对常温下的气体分子来说,绝大多数分子无法从分子碰撞中把分子热运动的平动能量转为振动运动能量,所以分子的振动运动基本也只能冻结在基态上而不参与热运动能量交换.故振动运动不会对气体的热容作出贡献.只有当气体温度特别高(譬如说上千度甚至几千度)时,分子的平动、转动和振动运动才都参与热运动的能量交换,能量均分定理推得的气体定容摩尔热容量才会与实验结果相一致,这也正是实验所证实的结果.

对于三原子以上的多原子分子气体,在常温下其定容摩尔热容 $C_{V,m}$ 不少接近于 $3R \approx 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (见表 4.4),这表明常温下这些气体分子的平动和转动运动是参与热运动能量交换的,只有振动运动仍然冻结在振动的基态能级上不参与热运动,因而对气体热容量不作贡献.由于多原子分子的平动自由度 $t = 3$,转动自由度 $r = 3$,所以在这种情况下气体摩尔定容热容 $C_{V,m} = \frac{1}{2}(3 + 3)R = 3R \approx 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 当然有些多原子分子在常温下某些振动就已解冻,所以 $C_{V,m}$ 比 $6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 大得多,如 C_3H_6 气体.

习 题 4

4.1 一容器内贮有氧气,其压强为 $p = 1.0 \text{ atm}$,温度 $t = 27^\circ\text{C}$,求:

- (1) 单位体积内的分子数;
- (2) 分子间的平均距离;
- (3) 分子的平均平动动能.

4.2 两瓶不同种类的气体,它们的温度和压强相同,问:

- (1) 单位体积内的分子数是否相同?
- (2) 单位体积内的气体质量是否相同?
- (3) 单位体积内气体分子的总平动动能是否相同?

4.3 一密闭容器中贮有水和饱和蒸汽,水汽的温度为 100°C ,压强为 1.0 atm ,已知在这种状态下每克水汽所占的体积为 1670 cm^3 ,水的汽化热为 2250 J/g .

- (1) 每立方厘米水汽中含有多少水分子?
- (2) 每秒有多少个水汽分子碰到单位面积水面上?
- (3) 设所有碰到水面上的水汽分子都凝聚为水,则每秒有多少分子从单位面积水面逸出?
- (4) 试将水汽分子的平均平动动能与每个水分子逸出所需的能量相比较.

4.4 试解释以下各表达式的物理意义:

$$(1) f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT};$$

$$(2) f(v) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2/kT} v^2;$$

$$(3) f(\mathbf{r}) = f(x, y, z) = \frac{1}{\iiint_V e^{-\epsilon_p(x, y, z)/kT} dx dy dz} e^{-\epsilon_p(x, y, z)/kT};$$

$$(4) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{\iiint_V e^{-\epsilon_p/kT} dx dy dz} \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{v})/kT};$$

$$(5) dN = n_0 \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\epsilon(x, y, z, v_x, v_y, v_z)/kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z.$$

4.5 设有一群粒子速率分布如下:

粒子数:	2	4	6	8	2
速率 v_i (m/s):	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

试求:(1) 平均速率 \bar{v} ; (2) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$; (3) 最概然速率 v_p .

4.6 设氢气的温度为 300K, 求速率在 3000m/s 到 3010m/s 之间的分子数 N_1 与速率在 1500m/s 到 1510m/s 之间的分子数 N_2 之比.

4.7 把空腔内的热辐射场当作光子气体系统来处理, 并利用光压 $p = \frac{1}{3} u(T)$ 和热力学第一定律 $dQ = dU + p dV$ 证明绝热过程中热辐射场系统满足

$$pV^\gamma = C$$

且常数 $\gamma = \frac{4}{3}$. 这里 U 为辐射场系统能量, u 为辐射场能量密度.

4.8 试从麦克斯韦速率分布律出发推出如下分布律:

$$(1) \text{以最概然速率 } v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \text{ 作为分子速率单位的分子速率 } x = \frac{u}{v_p} \text{ 的分布律};$$

$$(2) \text{分子动能 } \epsilon_k = \frac{1}{2} m v^2 \text{ 的分布律}.$$

4.9 设气体分子的总数为 N , 求速率在 v_p 与 $2v_p$ 之间的分子数.

4.10 在等温大气模型中, 设气温 $t = 5^\circ\text{C}$. 若测得海平面的气压和山顶的气压分别为 760mmHg 和 590mmHg, 问山顶海拔多少? (设大气摩尔质量为 29g/mol.)

4.11 如果地球大气的热平衡温度 $T = 300\text{K}$, 试求大气密度为海平面处密度一半处的高度. 设大气分子的摩尔质量 $\mu = 29\text{g/mol}$.

4.12 有一圆柱形容器, 高为 L , 其内充满处于平衡态的经典理想气体, 分子质量为 m , 在重力场作用下, 若气体温度为 T , 求分子的平均势能和平均平动动能.

4.13 一容器的器壁上开有一直径为 0.20mm 的小圆孔, 容器内贮有 100°C 的水银, 容器外被抽成真空, 已知水银在此温度下的蒸气压为 0.28 mmHg. 试求:

(1) 容器内水银蒸气分子的平均速率;

(2) 每小时有多少克水银从小孔泻出?

4.14 一个体积为 V 的薄壁容器, 其内装有 N_0 个理想气体分子, 保持温度不变, 从时刻 $t = 0$ 开始, 容器内的分子通过器壁上面积为 A 的小孔向外泻出. 假定容器外的压强可以忽略, 分子平均速率为 \bar{v} . 试求容器内的分子数 N 随时间 t 的变化关系.

4.15 由麦克斯韦速度分布律证明: 气体分子每个平动自由度的平均平动动能为 $\frac{1}{2} kT$.

4.16 在室温 ($T = 300\text{K}$) 下, 1mol 氢和 1mol 氮的内能各是多少? 1g 氢和 1g 氮的内能各是多少?

4.17 一容器被中间的隔板分成两部分空间, 它们分别装有压强、分子数密度为 p_1, n_1 和 p_2, n_2 的气体. 若两部分气体温度 T 相同, 摩尔质量 μ 也相同. 若中间隔板开有面积 A 很小的泻流孔时, 单位时间内通过小孔的气体质量 Q 是多少?

4.18 某种气体分子为四原子分子, 四个原子分别处在四面体的四个顶点.

(1) 求这种分子的平动、转动、振动自由度;

(2) 由能量均分定理求气体的定容摩尔热容.

4.19 处于温度 $T = 300\text{K}$ 的氢气, 若测得氢分子的两原子相距 10^{-8}cm , 氢原子的质量为 $1.66 \times 10^{-24}\text{g}$, 不考虑分子的振动运动. 求:

(1) 氢分子平动动能和平均速率;

(2) 分子绕过质心且垂直于原子连线的轴转动的平均角速度;

(3) 定容摩尔热容和比热比 γ 值.

第 5 章 气体输运过程的分子动理论基础

截至目前,我们所讨论的内容基本上都是平衡态热学内容. 虽然在第 3 章也谈到:系统从一个平衡态向另一个平衡态过渡中可能经历非平衡态过程,但也仅仅是对这种过程的方向作了讨论(孤立系统中这种过程的方向是熵值增加的方向),对于非平衡态及非平衡态过程的具体情况并未过多涉及. 在这一章里,我们将对非平衡态及一些典型的非平衡态过程作些具体讨论. 实际上,自然界各宏观物体系统一般都处于非平衡状态,处于平衡态的情况只是个别的、暂时的特殊情况,而自然界中实际发生的各种热现象过程也都是非平衡态过程,准静态过程只是理想化的、近似的特殊情况. 同平衡态和准静态过程相比,对非平衡态与非平衡态过程的描述与处理要复杂与困难得多. 在热学课程中,我们只能就这方面的一些基本概念和简单情况作介绍性的讨论.

5.1 非平衡态与非平衡态过程

5.1.1 平衡态与非平衡态

在 1.2 节中我们讨论过,一个孤立系统不管其初始状态如何,经过足够长的时间后,系统都将趋于宏观性质稳定不变,且没有物质的、能量(热量)的、动量的或电荷的宏观流动的状态,这就是平衡状态. 根据热力学第二定律我们知道,孤立系统的平衡态是熵值最大的宏观状态,从分子热运动角度说,是包含微观态数目最多的宏观态,或者说是外界条件所允许范围内的最混乱、最无序的宏观态. 在不受外力场作用的平衡态气体系统中,混乱、无序的分子热运动把系统内各处“搅拌”得宏观性质均匀一致,温度、压强、密度等强度量在平衡态系统内处处相同,因而它们可以被用来作为描述整个系统平衡态的状态参量. 对于处于非平衡态的气体系统来说,情况就不同了. 在这种状态下,系统内各处的宏观性质一般是不同的,而且它们还随时间变化. 由于各处宏观性质的不同,还会在系统内导致物质的、能量(热量)的、动量的或电荷的宏观流动,这种现象称为输运现象.

对于偏离平衡态不远,系统宏观性质随时空变化比较缓慢的非平衡态系统,我们可以采取局域平衡近似的方法对非平衡态系统进行描述,即将系统分割成很多小区域,每个小区域从宏观上看分得如此之小,以致于可以把每个小区域视为宏观性质处处均匀的小平衡态系统. 当然这要求每个小区域从微观角度看仍是包含有大量分子的很大系统,以使统计规律性仍然有效. 按照这种局域平衡近似的观点,

每个宏观小微观大的区域系统的温度、压强、密度、宏观流速等宏观量都是有意义的。在 t 时刻非平衡态系统内 r_i 处宏观小区域系统的温度、压强、分子数密度、内能及宏观流速等宏观量可分别表示为 $T(r_i, t)$, $p(r_i, t)$, $n(r_i, t)$, $U(r_i, t)$ 和 $v(r_i, t)$ 等, 这里 $i = 1, 2, \dots$ 为系统分割成的很多宏观小区域系统的编号。整个系统 t 时刻的非平衡态可以由这一系列小区域系统的宏观量 $\{T(r_i, t), p(r_i, t), \dots; i = 1, 2, \dots\}$ 为状态参量进行描述。处于非平衡态的系统, 由于其被分割的各小区域的强度量例如温度 $T(r_i, t)$, 压强 $p(r_i, t)$, 分子数密度 $n(r_i, t)$ 等各不相同, 所以整个非平衡态系统没有统一的强度量。而对于熵、内能这些广延量来说, 如果忽略各个小区域系统交界面处的相互作用, 则整个非平衡态系统的熵、内能等广延量还是有意义的。整个非平衡态系统的广延量应等于各个小区域系统的相应量之和, 如整个非平衡态系统的熵 S 和内能 U 应分别为

$$S(t) = \sum_i S(r_i, t) \quad (5.1.1)$$

$$U(t) = \sum_i U(r_i, t) \quad (5.1.2)$$

由于非平衡态系统内各处的宏观性质不同, 这就会导致非平衡态系统内部出现各种宏观流。譬如非平衡态气体系统内, 由于各处的温度 $T(r_i, t)$ 不同, 系统内各处之间就会有温差, 这自然会导致热量从系统内的高温处向低温处传导, 即出现宏观的热量(能量)流。如果所讨论的非平衡态气体系统是孤立系统, 随着系统内的热量传导, 高温处的温度不断降低和低温处温度不断升高, 系统最终将会达到各处温度相同, 宏观热量流停止的平衡态。如果非平衡态系统是开放系统, 并且通过外界条件维持系统温度的不均匀分布状态不变, 那么, 将这种系统内各处宏观性质稳定的非平衡态称为**稳定状态**(或**稳态**)。譬如把气体装入这样的容器, 除容器的上、下底是导热的, 其他器壁都是绝热的, 并且上、下底导热壁分别与温度稳定的高、低温热源热接触, 这样, 容器内的气体温度从与上底接触的高温热源温度逐次降低到与下底接触的低温热源温度。不同高度的气体温度不同, 但各处温度稳定不变。当然不同高度之间的温差也稳定不变。在稳定状态下, 系统内的宏观热量流(能量流)将会稳定地保持下去, 这称为**稳定输运过程**。如果研究的系统是两种不同气体组成的混合气体, 即使是各处的温度、压强相同, 若两种气体的分子数密度的分布不均匀, 则系统仍处于非平衡态。因为系统内两种密度分布不均匀的每一种气体, 都将不断地从其分子数密度大的地方向分子数密度小的地方迁移扩散, 而在混合气体系统内形成宏观的物质流动, 这称为**扩散**(或**迁移**)**输运现象**。当然, 如果这种非平衡态混合气体系统是不受外界影响的孤立系统, 两种气体相互不断扩散, 最后会达到两种气体的分子数密度分布都趋于均匀, 扩散输运过程停止, 混合气体达到平衡态。显然, 如果这混合气体系统是开放系统, 外界条件维持这系统内两种气

体的分子数密度分布的不均匀状态不变,那么这非平衡态混合气体系统内的扩散输运过程将一直稳定地保持下去,这称为稳定扩散过程. 同样,若我们研究的气体(或液体)系统内各处的各种宏观性质都均匀稳定,但各处气体(或液体)的宏观流速不同,这种不同流速的气体(或液体)流层之间通过宏观的动量输运会出现内摩擦(黏滯性)作用. 若系统为孤立系统,通过内摩擦作用会使流速大的流层减慢,流速小的流层加快,最后达到宏观流速相同而动量输运过程停止的平衡态. 若系统是开放系统,通过外界条件保持气体(液体)系统内流速分布不均匀状态不变,则这非平衡态系统内的动量输运过程将一直稳定地保持下去(即稳定动量输运过程). 总之,非平衡态系统内的宏观性质不均匀必将导致系统内出现各种宏观输运(或流动)过程. 对于孤立的非平衡系统,这些输运过程会导致宏观性质不均匀性消除,使系统趋于平衡态. 对于开放系统,若外界的影响维持这种不均匀性,则系统内的输运过程将稳定地持续下去. 以上所讨论的热量(即能量)、物质、动量的宏观输运过程是非平衡态系统内常出现的三种典型非平衡过程,这些非平衡态过程都是使系统熵增加的过程,或者说是增大系统混乱和无序程度的过程. 如果非平衡态系统是孤立系统,通过系统内发生的这些非平衡过程,会使系统的熵不断增加,最后使系统达到熵值最大、最混乱无序、宏观性质不均匀性完全消除的平衡态. 当然,如果系统是开放系统,系统内发生的这些非平衡态过程虽然能使系统的熵增加. 但外界通过与系统进行能量、物质等的交换,还会给系统负熵,以抵消系统内非平衡态过程中增加的熵,使系统一直保持在宏观性质不均匀、甚至更不均匀(当给系统的负熵过大时)的非平衡态上. 关于这个问题,下面我们还会讨论到.

5.1.2 无序向有序的转变

我们在热力学第二定律的讨论中曾讨论过,在一个孤立系统中发生的任何过程都将不会使系统的熵 S 减小,即

$$dS \geq 0 \quad (5.1.3)$$

式中的等号适用于可逆过程,大于号适用不可逆的非平衡态过程. 这就是说,由于系统内部发生的扩散过程、热传导过程、内摩擦过程、化学反应过程等非平衡态过程总是使系统的熵增加,这些非平衡过程是产生熵的过程,所以,孤立系统内发生的这些非平衡态过程总是使系统的熵增加,使系统更混乱无序,并使系统内产生输运过程的原因(即宏观性质不均匀分布)消失,最后达到系统的平衡状态. 如果想使系统的宏观性质不均匀分布得以稳定保持,甚至使系统处于更有序的宏观性质更不均匀分布状态,从热学角度讲,这就是要求系统在内部存在产生熵的非平衡态输运过程的条件下,使系统的熵值保持不变甚至使系统的熵值减小. 这在孤立系统情况下是办不到的,必须是在不断与外界进行能量、物质交换的开放系统才有可

能. 对于一个开放系统, 系统熵 S 的变化量 dS 可分为两部分, 一部分是系统内部的不可逆过程产生的熵 $d_i S$, 当然 $d_i S > 0$, 另一部分是通过系统表面从外界流入系统的熵 $d_e S$. 因此, 对于开放系统熵的变化量 dS 为

$$dS = d_e S + d_i S \quad (5.1.4)$$

从系统边界面流入系统的熵 $d_e S$ 称为熵流, 而由系统内部发生的不可逆过程产生的熵 $d_i S$ 称为熵产生. 开放系统的熵变化量公式(5.1.4)表明, 开放系统的熵既可以增加, 即 $dS = d_e S + d_i S > 0$, 这对应于系统趋向于更混乱无序状态; 开放系统的熵也可以减小, 即 $dS = d_e S + d_i S < 0$, 只要 $d_e S < -d_i S$, 而 $d_i S > 0$. 所以只要对开放系统提供足够大的负熵流(即 $|d_e S| > d_i S$), 开放系统的熵就会减小, 从而使开放系统从无序向有序转变. 开放系统从无序向有序转变的实例很多, 譬如, 把一杯水放入一个大冰窖内, 通过水向外界传导热量可以使水从比较无序的液态转变成更为有序的固态——冰. 研究开放系统从无序向有序转化的问题是一个十分重要和有趣的课题. 大家知道, 由于研究把无序的热运动能量转化为有序的机械运动能量的成功(即热机的诞生), 曾使工业生产发生了革命性变化. 今天, 人们把揭开生命运动的奥秘也寄希望于物质系统从无序向有序转化过程的研究上. 我们知道, 任何生物有机体都是由几种简单的物质原子(如碳、氢、氧等)组成的. 当然不是简单地把这些原子物质无规律地混合在一起, 而是通过复杂巧妙的组织方式, 把这些原子结合成高度有序的生物有机体. 在这种生物有机体系中不仅物质的分布是高度的不均匀, 而且体系内极为复杂的化学反应过程、能量与物质交换流动无时无刻不在有序地进行. 生物系统内各种反应与变化过程不仅在空间方面而且在时间方面都极其井然有序地准确发生. 所有这一切都表明, 生命物质系统不是处于偏离平衡不大的非平衡态, 而是处于远离平衡的非平衡态. 要维持生命物质系统这种高度有序的状态, 系统必须不断地同外界进行物质、能量的交换形成负熵流, 以抵消系统熵的增加使系统一直维持在低熵有序状态. 薛定谔有一段名言:“生命之所以能存在, 就在于从环境中不断得到‘负熵’.”他还说:“有机体是依赖负熵为生的.”当然, 对于完全没有生命功能特征的几种简单原子物质, 在什么条件下经过如何复杂的途径演变成生命物质系统, 至今我们还说不清, 但似乎应该肯定经过从无序到较有序再到高度有序的演变过程.

远离平衡的非平衡态系统会呈现出有序结构这种现象, 对于这种现象, 渴望了解生命物质奥秘的人们自然是感兴趣的. 图 5.1 是一个上、下底面温度不同的薄容器, 内部充入液体. 实验中当液体上、下层的温差 $\Delta T = T_1 - T_2$ 不大时, 液体系统处于宏观静止状态, 系统内部进行着由上而下的通常热传过程. 随着温差 ΔT 的增大, 单位时间内通过垂直于竖直方向(z 轴方向)单位横截面的热量(热流强

度)也跟着增大. 当 ΔT 增大到某一临界值 ΔT_c 时, 在宏观上原来静止的液体内, 会突然在水平横截面(x, y 面)上出现一个个规则排列的六角形对流结构(见图5.2). 液体从六角形中心向上流动而从六角形边缘向下流动, 形成宏观的对流结构. 原来以热传导方式的传热代之以这种宏观对流方式的传热. 这种传热方式的对流称为 **R**enard 对流. 这种液体系统有序结构的出现是在 $\Delta T = T_1 - T_2$ 达到很大的 ΔT_c 后才突然发生的, 这就是说, 当液体系统内各层之间温差很大而处于远离平衡的非平衡态时, 通过系统内的涨落扰动触发, 就会导致宏观上稳定的有序结构出现. 普里高津(Prigogine)把这种远离平衡情况下系统出现的稳定有序结构称为**耗散结构**. 远离平衡的非平衡态现象讨论已超出了我们课程范围, 下面我们仍旧回到近平衡的线性不可逆稳定输运过程的讨论中来.

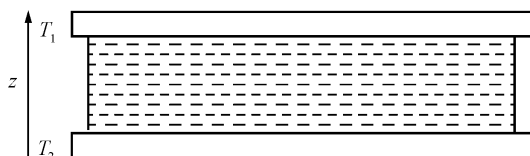


图 5.1

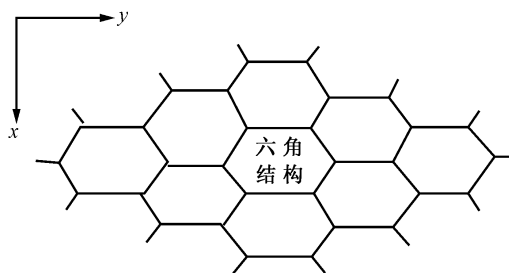


图 5.2

5.2 气体的热传导过程与能量输运

上一节我们讨论过, 非平衡态的一个明显特征是系统的宏观性质诸如温度、分子数密度、宏观流速等呈现出不均匀性分布, 并因此引起热量(能量)、物质、动量等的宏观输运过程. 对气体来说, 这些输运过程都是通过分子的热运动与其频繁碰撞这种微观机制进行的. 当气体各处的温度存在差异时, 各处分子热运动的平均动能就不同, 温度高处分子平均热运动动能大, 温度低处分子平均热运动动能小. 由于分子不停地热运动, 分子从温度高处运动到温度低处, 平均说就会带去较多的能量; 反之, 分子从温度低处运动到温度高处, 平均说带去能量较少. 这样, 通过高、低温处分子热运动的交流, 总的平均效果, 出现热运动能量由高温处向低温处

发生宏观运输. 这种因温差而引起的热运动能量运输的过程称为热传导.

5.2.1 热传导的实验规律

图 5.3 为一周围为绝热壁, 上、下底为导热壁并分别与温度为 T_1 , T_2 恒温热源热接触的容器, 容器内充有所研究的气体物质. 设热源温度 $T_1 > T_2$, 且所研究的气体物质系统处于由上而下温度逐次降低的非平衡态稳定状态. 若选竖直向上方向为 z 轴正方向, 则系统内各处的温度

只与该处的 z 坐标有关, 即 $T = T(z)$. 由于系统内不同 z 处温度 $T(z)$ 不同且 z 越大温度越高, 所以系统内会出现从上而下 (与 z 轴正方向相反) 的热量流动 (即发生热传导). 在系统内 z_0 处取一与 z 轴垂直的横截面 ΔS , 设单位时间流过该截面的热量为 ΔQ . 实验发现: ΔQ 与 $\Delta T = T_1 - T_2$ 和系统上、下底面间的距离 L 有关, L 一定 ΔT 越大 ΔQ 也越大; ΔT 一定 L 越

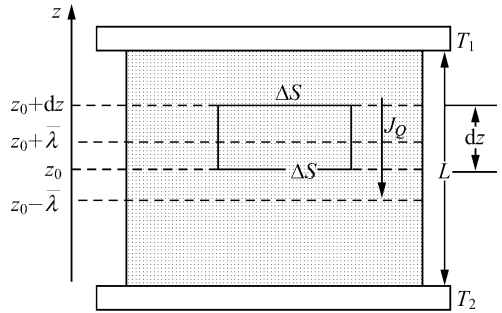


图 5.3

小 ΔQ 越大. 这表明, ΔQ 与 z_0 处温度沿轴方向单位距离的温度改变量, 即与温度沿 z 轴的梯度 $\left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0}$ 有关. 当温差 $\Delta T = T_1 - T_2$ 不是太大 (即系统处于近平衡

的非平衡态) 时, 实验发现 ΔQ 与 $\left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0}$ 成比例关系, 即 $\Delta Q \propto \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0}$. 同时, ΔQ 也与横截面 ΔS 成比例. 综合实验结果, 对于各向同性的物质 (不仅气体), 热传导遵守如下实验规律:

$$\Delta Q = -\kappa \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.2.1)$$

这里的负号表示实际的热流方向与温度梯度 $\frac{dT}{dz}$ 方向相反. 单位时间内通过 z_0 处单位横截面的热量 (称为热流强度) j_Q 为

$$j_Q = \left[\frac{\Delta Q}{\Delta S} \right] = -\kappa \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0} \quad (5.2.2)$$

公式中的比例常数 κ 是反映这种物质导热性能好坏的重要物理量, 称为物质的热传导系数或热导率, 其单位为瓦·米⁻¹·开⁻¹. 表 5.1 给出了几种物质的热导率. (5.2.1) 式和 (5.2.2) 式称为热传导的傅里叶 (Fourier) 定律.

表 5.1 几种物质的热传导系数*

气体 (1atm)	$t/^\circ\text{C}$	$\kappa /(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	金属	$t/^\circ\text{C}$	$\kappa /(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
空气	- 74	0.018	纯金	0	311
	38	0.027	纯银	0	418
水蒸气	100	0.0245	纯铜	20	386
氦	- 130	0.093	纯铅	20	204
	93	0.169	纯铁	20	72.2
氢	- 123	0.098	钢 (0.5 碳)	20	53.6
	175	0.251	非金属	$t/^\circ\text{C}$	$\kappa /(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
氧	- 123	0.0137	沥青	20~ 55	0.74~ 0.76
	175	0.038	水泥	24	0.76
液体	$t/^\circ\text{C}$	$\kappa /(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	红砖	—	0.6
液氨	20	0.521	玻璃	20	0.78
甘油	0	0.29	大理石	—	2.08~ 2.94
水	0	0.561	橡木	30	0.166
	20	0.604	冰	0	2.2
	100	0.68	绝缘材料	$t/^\circ\text{C}$	$\kappa /(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
液氮	- 200	0.15	石棉	51	0.166

* 此表取自新概念物理教程《热学》，赵凯华、罗蔚茵编著。

从傅里叶公式(5.2.1)出发,可以推得热传导过程中,系统内部各处的温度随空间位置 z 和时间 t 变化的函数 $T(z, t)$ 应该满足的关系方程. 设任一位置 z_0 处 t 时刻的温度为 $T(z_0, t)$, 可通过 z_0 和 $z_0 + dz$ 处作两个垂直热流方向(即图中 z 轴)的横截面 ΔS , 把热传导物质系截出一个 dz 高的小柱体(见图 5.3). 由(5.2.1)式可以看出, dt 时间内通过 $z_0 + dz$ 处 ΔS 横截面流入小柱体内的热量为

$$\Delta Q_{z_0+dz} = \kappa \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0+dz} \Delta S dt$$

注意, (5.2.1)式中所规定的热流方向是 z 轴正方向, 通过 $(z_0 + dz)$ 处 ΔS 截面向下流入小柱体内的热量是正的. dt 时间内通过 z_0 处 ΔS 截面向下流出小柱体的热量为

$$\Delta Q_{z_0} = \kappa \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0} \Delta S dt$$

由上两式可得 dt 时间内净流入小柱体内的热量为

$$dQ = \Delta Q_{z_0+d_z} - \Delta Q_{z_0} = \kappa \left[\left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0+d_z} - \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0} \right] \Delta S dt$$

由于 dz 很小, 所以 $\left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0+d_z} - \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0} \approx \left(\frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{z_0} dz$. 故上式可表示为

$$dQ = \kappa \left(\frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{z_0} \Delta S dz dt$$

由于 $dV = \Delta S dz$ 为小柱体体积, 所以 dt 时间内小柱体单位体积内得到的净热量 dq 为

$$dq = \frac{dQ}{dV} = \kappa \left(\frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{z_0} dt$$

如果热传导物质的密度为 ρ , 比热为 c , 则单位体积热传导物质得到 dq 净热量后温度升高 $dT = \frac{dq}{\rho c}$, 或 $dq = \rho c dT$, 代入上式并稍加整理后可得

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\kappa}{\rho c} \right) \left(\frac{d^2 T}{dz^2} \right) \quad (5.2.3)$$

此式称为一维 (z 方向) 的热传导方程, 系数 $\left(\frac{\kappa}{\rho c} \right)$ 称为热扩散系数. 若给出初始条件, 就可以从方程 (5.2.3) 求得热传导过程中系统内各处温度随时间 t 变化的函数 $T(z, t)$.

对处于稳定状态的热传导系统 (开放系统), 由于系统的宏观量不随时间变化, 所以系统内的温度只是位置 z 的函数 $T(z)$, 温度梯度 $\frac{dT}{dz}$ 自然也不随时间变化.

对如图 5.3 所示的圆筒容器内的各向同性均匀气体系统来说, $\left(\frac{dT}{dz} \right)$ 也与位置 z 无关. 由 (5.2.2) 式可知, 这种情况下热流强度 j_0 为常数.

傅里叶定律是热传导过程中的宏观规律, 下面我们从分子热运动微观机制出发, 来讨论气体系统热传导过程中的傅里叶定律.

5.2.2 气体系统热传导实验规律的微观解释

我们从气体分子热运动和分子间的碰撞微观机制出发, 来讨论图 5.3 所示容器内的气体热传导过程. 在 1.1 节中我们讨论过, 气体分子热运动的平均自由程 λ 与分子的有效直径 d 和分子数密度 n 有如下关系:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2}$$

对于通常近似视为理想气体的气体来说, $\lambda \gg d$, 除分子碰撞瞬间外, 分子间的相互作用可以忽略. 同时, 平均自由程 λ 又远小于容器的线度 (譬如气体系统的高度 L), 这样分子从容器上部热运动到容器下部, 要经过很多次碰撞. 对于气体分子本身我们仍采用刚球模型, 即把分子视为直径为 d 的小刚球. 分子间的碰撞主要为二体碰撞, 三个或更多分子的同时碰撞可能性很小, 可以忽略. 根据以上对气体的假设, 即可用直观、近似的方法给出气体热传导实验规律的微观解释.

现在我们从微观角度来讨论图 5.3 所示的气体中, 单位时间内通过 z_0 处的横截面 ΔS 的热量. 由于气体分子不停地热运动, 单位时间内有很多分子从 ΔS 面上方通过 ΔS 面跑到 ΔS 面下方, 同样也有很多分子从 ΔS 面下方通过 ΔS 面跑到 ΔS 面上方. 从 ΔS 面上方到 ΔS 面下方的分子把分子在上方的热运动能量带到了下方; 同样, 从 ΔS 面下方到 ΔS 面上方的分子把分子在下方的热运动能量带到了上方. 这样, 单位时间内沿 z 轴正方向通过 ΔS 面净输运的热运动能量 (即热量), 应为从 ΔS 面下方跑到上方分子带去热运动能量与从 ΔS 面上方跑到下方分子带去的热运动能量之差. 若气体的分子数密度设为 n , 并近似地假设单位体积内向上、向下运动的分子各为 $\frac{1}{6}n$, 则单位时间内从 ΔS 面上方跑到下方的平均分子数为 $N_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S$, \bar{v} 为分子平均热运动速率. 这些分子一共带到 ΔS 面下方多少热运动能量, 要严格计算是很困难的. 因为它们是从 ΔS 面上方不同 z 处跑到 ΔS 面下方的, 因而应带着不同 z 处的分子热运动能量跑到 ΔS 面下方, 而不同 z 处温度不同因而分子平均热运动能量是不同的. 为简单计, 按照分子平均自由程 λ 的定义, 平均看, 可以把这 N_+ 个分子近似看作它们都是在 ΔS 面上方 $z_0 + \lambda$ 高度处碰撞后不再碰撞直接跑到 ΔS 面下方的, 并且假设它们在 ΔS 上方 $z_0 + \lambda$ 处碰撞后具有的平均热运动能量为 $z_0 + \lambda$ 处分子的平均热运动能量 $\bar{\varepsilon}(z_0 + \lambda)$. 作这样简化后, 这 N_+ 个分子带到 ΔS 截面下方的热运动能量为 $Q_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S\bar{\varepsilon}(z_0 + \lambda)$. 同样的简化与分析可以近似得出单位时间内从 ΔS 面下方通过 ΔS 面传到上方的热运动能量为 $Q_- = \frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S\bar{\varepsilon}(z_0 - \lambda)$. 单位时间内从下向上净通过 ΔS 截面的热运动能量 (即热量) ΔQ 为

$$\Delta Q = Q_- - Q_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S[\bar{\varepsilon}(z_0 - \lambda) - \bar{\varepsilon}(z_0 + \lambda)]$$

由于平均自由程 λ 很小, 所以近似有关系 $[\bar{\varepsilon}(z_0 - \lambda) - \bar{\varepsilon}(z_0 + \lambda)] \approx -\left[\frac{d\varepsilon}{dz}\right]_{z_0} 2\lambda$, 将此结果代入上式得

$$\Delta Q = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda \left[\frac{d\varepsilon}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.2.4)$$

注意到关系

$$\left[\frac{d\varepsilon}{dz} \right]_{z_0} = \left[\frac{d\varepsilon}{dT} \right]_{z_0} \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0}$$

且设 $\left[\frac{d\varepsilon}{dT} \right]_{z_0} = c_e$, c_e 为 z_0 处分子的热容, 则(5.2.4)式可以写成

$$\Delta Q = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda c_e \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.2.5)$$

此式就是从气体动理论推得的傅里叶定律(5.2.1)式. 由(5.2.5)式自然可得到热流强度 j_Q 为

$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\frac{1}{3} n \bar{v} c_e \lambda \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z_0} \quad (5.2.6)$$

把(5.2.5)式和(5.2.6)式分别与(5.2.1)式和(5.2.2)式比较, 即得到气体的热传导系数(热导率) κ 的理论公式为

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda c_e \quad (5.2.7)$$

5.2.3 理论所得结果的讨论

我们从气体分子热运动与分子间相互频繁碰撞微观机制出发, 采用简单、直观的近似方法, 推出了气体热传导过程的傅里叶定律, 并给出了热传导系数 κ 的理论公式 $\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda c_e$. 由于我们采取的方法比较粗略、近似, 一些简化假设(如通过截面 ΔS 的分子都是从距 ΔS 面 λ 处经过碰撞后带着此处的平均热运动能量通过 ΔS 面的; 分子都是刚性球, 分子间没有相互作用等)也过于粗糙, 所以我们不能期望所得结果与实验测量结果完全一致. 但不管所得结果如何近似, 它毕竟从这样简单、直观分子碰撞图像给出了热传导中的热流强度 j_Q 与温度梯度 $\left[\frac{dT}{dz} \right]$ 成比例这一重要规律. 至于这个简化理论给出的热传导系数公式 $\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda c_e$, 正如上面已指出的, 我们不能寄希望它与实验结果会符合的很好, 公式中的系数 $1/3$ 也不可能是确切可靠的, 但此式给出了哪些因素会对气体的热传导系数产生影响. 为此我们用理想气体公式进一步简化这个公式. 根据局域平衡近似概念, 我们可利用

以下平衡态理想气体公式： $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ， $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}}$ ， $\bar{\varepsilon} = (t + r + 2s) \frac{1}{2} kT$ ，这些公式中 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 为玻尔兹曼常量， d 为气体分子的有效直径， t ， r 和 s 分别为气体分子的平动、转动和振动自由度。将以上理想气体公式代入热传导系数公式，并注意 $c_e = \left[\frac{d\varepsilon}{dT} \right]$ ，可得

$$\kappa = \frac{1}{3} (t + r + 2s) \frac{k}{\pi d^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad (5.2.8)$$

这里的 m 为气体分子的质量。从(5.2.8)式可以看出，气体的热传导系数 κ 与气体的分子密度 n 无关。(因为 $p = nkT$ ，所以在温度一定时， κ 也与压强 p 在一定范围内无关)。这个结论在不经理论推导前并不是显而易见的。因为初看起来， n 越大通过横截面 ΔS 交换的上、下分子对数越多， κ 应该越大。其实， n 越大故然通过 ΔS 面上、下交换的分子对数越多，但 n 越大， $\bar{\lambda}$ 就越小，通过 ΔS 面交换一对分子导致流过 ΔS 面的净热运动能量也越小。因此， n 在相当大范围内的变化对 κ 没有明显影响。麦克斯韦和迈耶等人从实验上证实了这一结论，这对当时气体动理论的建立起了重要作用。当然 n 也不能太大或太小，否则，我们在推导这些结果时对气体提出的假设前提就不成立了。另外，(5.2.8)式还表明， κ 与温度 T 有关， $\kappa \propto T^{1/2}$ 。实验发现，气体热传导系数 κ 随温度 T 的变化比 $T^{1/2}$ 关系更加显著，实验结果是 $\kappa \propto T^{0.7}$ 。这种偏离与我们采用的分子刚球模型太简单有关。实际上，气体分子不是有效直径 d 固定不变的刚球，随着温度 T 的增高，分子热运动动能跟着增大，分子可以接近的最小距离 d 也会变得更小些，这会使 κ 随温度变化比 $T^{1/2}$ 更快。

对于单原子分子气体，因其分子的平动自由度 $t = 3$ ，而转动、振动自由度 $r = 0$ ， $s = 0$ ，所以(5.2.8)式可写成

$$\kappa = \frac{k}{\pi d^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad (5.2.9)$$

对温度 $t = -130^\circ\text{C}$ 的 He 气，设其分子有效直径 $d \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，分子质量 $m \approx 6.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ， $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，代入(5.2.9)式，可得其热传导系数 $\kappa \approx 0.034 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，与表 5.1 中 He 气的实验数据 $0.093 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 相比有一定差距。

5.3 黏滞性与动量输运

当流体系统内各处流体的流速不同时，不同流速层之间会出现切向相互作用

力. 这种力将使流速快的流层减慢, 流速慢的流层加快. 这种力称为黏滯力或内摩擦力. 流体不同流速层之间会出现黏滯力这种性质称为流体的黏滯性. 黏滯性流体运动过程中发生的现象称为黏滯现象.

5.3.1 黏滯力的实验规律

在流体中平行放置 A, B 两块木板, 当板 A 相对板 B 以 u_1 速度沿 x 方向运动时, 由于附着在 A 板表面的流体层随 A 板以 u_1 速度一起运动, 这样在 A, B 板之间的流体就会出现各流体层流速不同的运动(见图 5.4). 图 5.4 中平行于 x 轴的不同长度的带箭头线表示流体中不同流体层的流速方向和大小. 由于 A, B 板之间的流体随高度 z 不同的流体层的流速不同, 所以流速是高度 z 的函数, 即高度 z 处流体层的流速可用 $u(z)$ 表示. 在 z_0 高度处取一与 z 轴垂直的横截面 ΔS , 由于 ΔS 面上方流体层的流速与下方流体层流速不同, ΔS 面下方流体层将对 ΔS 面上流体层施以黏滯力 f (当然, ΔS 面上方流体层也对下方流体层施以反方向黏滯力 $-f$). 实验发现, 黏滯力 f 与 z_0 处流体的流速 u 的梯度 $\left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0}$ 成比例, 与横截面 ΔS 的大小也成比例, 同时与流体本身的性质也有关. 综合实验结果, 黏滯力 f 遵守如下公式:

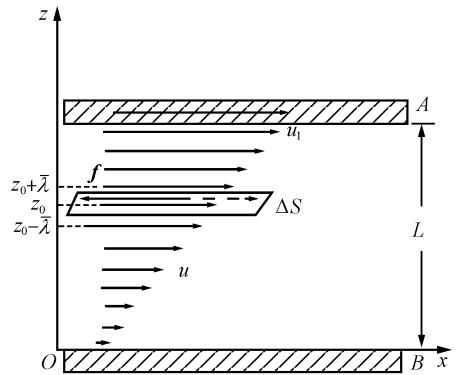


图 5.4

$f = -\eta \left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0} \Delta S$ (5.3.1)

这里负号表示, 当 $\left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0} > 0$ 时, f 的方向与流速方向(即图 5.4 中 x 轴方向)相反. 公式中系数 η 是与流体本身性质有关的量, 它表示流体黏滯性的大小, η 称为流体的黏滯系数. 黏滯系数 η 在国际单位制(SI)中的单位是帕·秒(Pa·s). 黏滯系数 η 除了因流体而异外, 还与温度有关, 对于液体 η 随温度增高而减小, 但对气体 η 却随温度增高而增大, 这是液体与气体在黏滯性上的差异, 这种差异来自它们的微观机制的不同. 黏滯系数 η 可以通过如图 5.5 所示的旋转式黏度计来测量. 旋转式黏度计是两个共轴圆筒装置, 外筒 A 可以绕轴旋转, 内筒 a 用弹性丝悬挂起来, 弹性丝上有一个小镜 M 用来测量内筒的旋转角度, 内、外筒半径分别为 r 和 R ,

$$f = -\eta \left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.3.1)$$

这里负号表示, 当 $\left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0} > 0$ 时, f 的方向与流速方向(即图 5.4 中 x 轴方向)相反. 公式中系数 η 是与流体本身性质有关的量, 它表示流体黏滯性的大小, η 称为流体的黏滯系数. 黏滯系数 η 在国际单位制(SI)中的单位是帕·秒(Pa·s). 黏滯系数 η 除了因流体而异外, 还与温度有关, 对于液体 η 随温度增高而减小, 但对气体 η 却随温度增高而增大, 这是液体与气体在黏滯性上的差异, 这种差异来自它们的微观机制的不同. 黏滯系数 η 可以通过如图 5.5 所示的旋转式黏度计来测量. 旋转式黏度计是两个共轴圆筒装置, 外筒 A 可以绕轴旋转, 内筒 a 用弹性丝悬挂起来, 弹性丝上有一个小镜 M 用来测量内筒的旋转角度, 内、外筒半径分别为 r 和 R ,

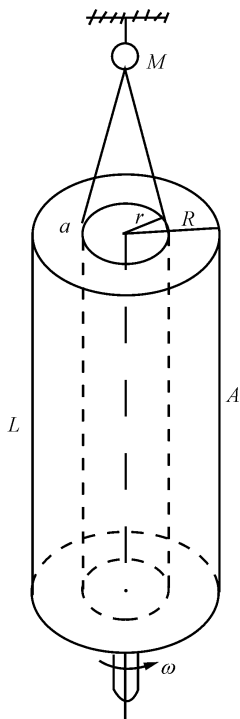


图 5.5

且 $\delta = (R - r) \ll R$, 外筒高度为 L . 当外筒 A 以角速度 ω 绕轴旋转时, A, a 筒之间的流体将受外筒的带动分层以不同旋转线速转动, 致使内筒 a 在黏滯力矩作用下发生旋转, 同时悬丝上的扭转力矩也跟着出现. 当作用于内筒的黏滯力矩与悬丝作用于内筒的扭转力矩 G 大小相等(它们的方向相反)时, 内筒 a 平衡静止 $u_{\text{内}} = 0$, 这时外筒与贴近外筒壁的流体层旋转线速度为 $u_{\text{外}} = \omega R$. 因此, 两筒之间流体旋转线速度的梯度 $\left[\frac{du}{dz} \right] = \frac{u_{\text{外}} - u_{\text{内}}}{(R - r)} = \frac{\omega R}{\delta}$. 由公式 (5.3.1) 和内筒受的黏滯力矩与扭转力矩 G 相等关系, 且注意 $r = R - \delta \approx R$, 则得

$$G = \eta \cdot \frac{\omega R}{\delta} \cdot 2\pi rL \cdot r \approx \eta 2\pi L\omega R^3 / \delta \quad (5.3.2)$$

而扭转力矩 G 可以通过悬丝的转角求得, 因而可以求出黏滯系数 η . 表 5.2 给出了一些气体和液体(统称为流体)在某些温度下的黏滯系数实验值.

(5.3.1) 式表述的黏滯力实验规律称为牛顿黏滯性定律.

表 5.2 黏滯系数*

气体	$t/^\circ\text{C}$	$\eta / (10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s})$	液体	$t/^\circ\text{C}$	$\eta / (10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s})$
空气	20	1.82	水	0	1.79
	671	4		20	1.01
水蒸气	0	0.9		50	0.55
	100	1.27		100	0.28
CO_2	20	1.47	水银	0	1.69
	302	2.7		20	1.55
氢	20	0.89	酒精	0	1.84
	251	1.3		20	1.20
氦	20	1.96	轻机油	15	11.3
CH_4	20	1.10	重机油	15	66

* 此表取自新概念物理教程《热学》, 赵凯华、罗蔚茵编著.

5.3.2 气体黏滯性实验规律的微观解释

当气体处于系统内各处宏观流速不同的非平衡状态时, 从微观角度看, 系统内各处的分子除进行热运动外还附加一个不同流速的宏观运动. 分子的热运动会使

不同流速处的分子相互交流,这样,流速大的地方的分子将会把大的分子流动动量带到流速小的地方,同时,流速小的地方的分子也会把小的分子流动动量带到流速大的地方.因此,在系统内各处流速不同的气体系统中就会出现宏观的动量由流速大的流层向邻近流速小的流层传递或输运.这种宏观的动量输运结果,使得相邻流层中流动快的流层变慢而流动慢的流层增快,用力学术语说,流速不同的相邻流层间出现了黏滯力(内摩擦力).下面我们以前图 5.4 中 A, B 两板间不同高度 z 的气体流层流速不同的气体系统为例,来讨论气体的黏滯性规律.

设 $u(z)$ 为高度 z 处的气体流层流速.在高度 z_0 处取一水平横截面 ΔS .由于气体分子的热运动,类似于上节热传导的分析方法,在 dt 时间内从 ΔS 面上方跑到 ΔS 面下方的气体分子数近似为 $N_+ \approx \frac{1}{6} \bar{n} v \Delta S dt$,并简化认为这 N_+ 个分子都是从 $z_0 + \lambda$ 高度处碰撞后带着 $z_0 + \lambda$ 处分子流动动量 $mu(z_0 + \lambda)$ 跑到 ΔS 面下方的,这里 m 为分子质量.因此, dt 时间内从 ΔS 面上方传到下方的流动动量 dP_+ 为

$$dP_+ = \frac{1}{6} \bar{n} v m u(z_0 + \lambda) \Delta S dt$$

同样分析, dt 时间内从 ΔS 面下方传到 ΔS 面上方的流动动量为

$$dP_- = \frac{1}{6} \bar{n} v m u(z_0 - \lambda) \Delta S dt$$

dt 时间内通过 ΔS 面由下方流层传给上方流层的净流动动量 dP 为

$$dP = dP_- - dP_+ = \frac{1}{6} n m \bar{v} \Delta S [u(z_0 - \lambda) - u(z_0 + \lambda)] dt$$

由于平均自由程 λ 很小,可利用近似关系

$$[u(z_0 - \lambda) - u(z_0 + \lambda)] \approx - \left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0} 2\lambda$$

则上式可写成

$$dP = - \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda \left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0} \Delta S dt \quad (5.3.3)$$

根据力学中的牛顿第二定律, ΔS 面下方流层对 ΔS 面上方流层的黏滯力 $f = \frac{dP}{dt}$,

故由(5.3.3)式得黏滯力公式

$$f = - \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda \left[\frac{du}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.3.4)$$

这就是牛顿黏滞性定律. 比较(5.3.1)式和(5.3.4)式, 得气体的黏滞系数 η 为

$$\eta = \frac{1}{3} nm\bar{v}\lambda \quad (5.3.5)$$

5.3.3 理论结果的讨论

上面导出气体黏滞系数 η 的方法同上节导出气体热传导系数 κ 的方法基本相似, 也是比较粗略的, 所得结果自然也不十分准确, 像公式中的系数 $1/3$ 就不可靠. 虽然如此, 从所得结果中, 我们还是可以看出 η 与 n, m, λ, \bar{v} 等物理量有关, 这使我们知道了影响黏滞系数 η 的各种因素. 如果把气体平均自由程和平均速率公式

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi nd^2}, \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$$

代入(3.3.5)式, 则得

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \quad (5.3.6)$$

即 η 与气体分子数密度 n 无关, 或者说当温度 T 一定时, η 与气体压强无关. 这个结论与上节讨论的热传导系数 κ 与压强无关的道理相似. n 大虽然通过 ΔS 横截面交换的上、下分子对数大了, 但由于 n 大 λ 变小, 因而交换一对上、下分子净通过 ΔS 面的流动动量小, 总的效果并不影响 η . 这个结论在一定压强范围内(压强 p 不是特别大或特别小)也被麦克斯韦和迈耶等在实验上所证实.

(5.3.6)式还表明, 气体的 η 与温度 T 是有关的, 理论上 $\eta \propto T^{1/2}$, 而实验发现 η 随 T 的变化比理论结果更明显, 实验上 $\eta \propto T^{0.7}$. 其原因仍是采用的分子刚球模型太粗糙了. 实际上, 随着温度的增高, 分子的有效直径 d 会稍有减小, 因而 η 随 T 的变化会更快一点.

利用(5.3.6)式可以粗略计算一下 He 气在温度 $t = 20^\circ\text{C}$ 的黏滞系数 η . 取 He 分子质量 $m = 6.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$, $d \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 则容易算得 He 气的 $\eta \approx 1.5 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 与表 5.2 中 He 气的 η 实验值 $1.96 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 相比有点差距, 但数量级相同.

如果把上节得出的气体热传导系数 κ 的结果(5.2.7)式与气体黏滞系数 η 的结果(5.3.5)式相比较, 可以得气体的 κ 与 η 之间有如下关系:

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{C_e}{m} = c_v \quad \text{或} \quad \frac{\kappa}{\eta c_v} = 1 \quad (5.3.7)$$

这里 C_e 为气体分子的热容量, m 为分子的质量, c_v 为气体的定容比热. 如果把(5.3.7)式这个理论结果同实验结果相比较, 发现 $\frac{\kappa}{\eta c_v}$ 的实验结果比理论结果大,

$\frac{\kappa}{\eta c_V}$ 的实验值约在 1.3 到 2.5 之间. 理论与实验的这些出入, 原因均在于我们采用的气体分子刚球模型太简单, 处理的方法也太粗略. 本来非平衡态系统中的能量、动量运输过程的处理应建立在非平衡态统计理论的基础上, 我们仅从气体分子动理论的基本概念, 采用简单、直观的近似方法, 能得到与实验结果大致相近的结论, 也表明气体分子动理论的基础概念还是可信的.

5.4 气体扩散现象与物质运输

混合气体中, 当某种气体的分子数密度分布不均匀时, 这种气体分子将从密度大的地方向密度小的地方迁移, 这种现象称为扩散现象. 混合气体内部如果要发生纯扩散过程, 那么混合气体系统内部各处的温度和总压强要均匀, 因而由混合气体的分压定律和气体压强公式知道 $p = \sum_i p_i = \sum_i n_i kT = nkT$, 各处的总分子数密度 $n = \sum_i n_i$ 也均匀, 这里 n_i 为混合气体中第 i 种组分气体的分子数密度. 如果各处的组分气体分子数密度不均匀, 混合气体内部就会发生组分气体的纯扩散过程. 单就一种气体来说, 当气体内部温度均匀时, 若分子数密度不均匀, 则各处的气体压强会不均匀, 从而产生气体的定向流动, 这种过程就不是扩散了. 为了简化对扩散问题的讨论, 我们只讨论由两种气体分子组成的混合气体中发生的纯扩散过程问题. 为了只用初级的气体动理论就能解释扩散过程遵守的规律, 我们只讨论混合气体中两种气体分子的质量 m 基本相同的混合气体情况 (譬如 N_2 和 CO 组成的混合气体或 CO_2 和 NO_2 组成的混合气体等). 这样, 混合气体中两种分子的热运动平均速率、分子有效直径等差异均可以忽略不计.

5.4.1 气体扩散的实验规律

我们把两种气体 (譬如 N_2 气和 CO 气) 放在一个容器里, 中间用隔板先将它们隔开 (见图 5.6(a)), 两边气体的温度和压强相同. 然后把隔板抽掉 (见图 5.6(b)), 让它们开始进行扩散. 由于两边气体压强相同, 温度也相同, 两种气体中每种气体将因其自身的分子数密度分布不均匀而进行纯扩散. 我们来讨论其中一种气体 (我们把它叫做扩散气体, 如图 5.6 中的 CO 气体) 的扩散问题.

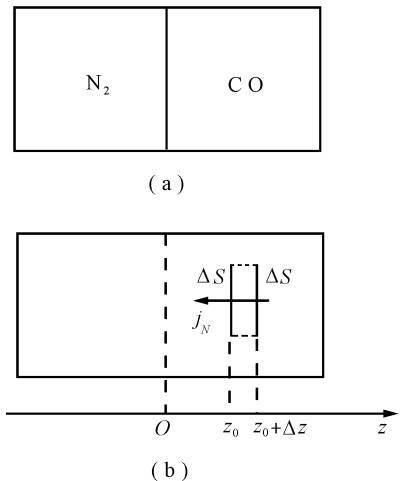


图 5.6

在扩散气体的扩散过程中,设扩散气体的分子数密度 n 沿 z 轴方向逐渐增大,即 n 是 z 的函数 $n = n(z)$,在 $z = z_0$ 和 $z_0 + \Delta z$ 处取一对与 z 轴垂直的横截面 ΔS ,两个截面处的分子数密度差为 Δn ,则

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta z} = \left[\frac{dn}{dz} \right]_{z_0}$$

称为扩散气体在 z_0 处的分子数密度梯度. 实验发现,单位时间内通过 z_0 处横截面 ΔS 的扩散分子数 ΔN 与 z_0 处分子数密度的梯度 $\left[\frac{dn}{dz} \right]_{z_0}$ 成比例,也与横截面 ΔS 的大小成比例,即

$$\Delta N = - D \left[\frac{dn}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.4.1)$$

单位时间内通 z_0 处单位横截面的扩散分子数为

$$j_N = \frac{\Delta N}{\Delta S} = - D \left[\frac{dn}{dz} \right]_{z_0} \quad (5.4.2)$$

j_N 称为扩散分子流密度. (5.4.1)式和(5.4.2)式中的负号表示分子扩散的方向与分子数密度增大的方向相反,即在图 5.6(b)中与 z 轴方向相反. 上两式中的比例系数 D 称为气体的扩散系数,在国际单位制(SI单位制)中, D 的单位为米²/秒(m^2/s). (5.4.1)式和(5.4.2)式表述的扩散现象实验规律,称为菲克(Fick)定律. 如果扩散气体分子的质量为 m ,则(5.4.1)式中的 ΔN 乘 m ,即 $m\Delta N = \Delta M$ 为单位时间内通过横截面 ΔS 的扩散气体的质量,而 $\rho = nm$ 为扩散气体的密度. 这样,菲克定律(5.4.1)式又可表示为另一种形式

$$\Delta M = - D \left[\frac{d\rho}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.4.3)$$

如果内部发生扩散的混合气体是个孤立系统,则混合气体中扩散气体的分子数密度不仅是位置的函数,而且随着扩散过程的进行分子数密度还随时间变化,即 n 是位置 z 和时间 t 的函数 $n = n(z, t)$. 孤立的混合气体系统内两种扩散气体的分子数密度 $n(z, t)$ 的分布不均匀性将随着扩散的进行越来越小,最后使混合气体达到各组份气体分子数密度均匀分布的平衡状态. 现在我们来讨论孤立混合气体在达到平衡态之前,其中正在进行扩散的一种扩散气体的分子数密度 $n(z, t)$ 遵守的规律. 在图 5.6(b)中,以 z_0 和 $z_0 + \Delta z$ 处的两个横截面 ΔS 为底以 Δz 为高构成一小柱体,研究 dt 时间内扩散气体在这小柱体内的分子数变化. dt 时间内通过 $z_0 + \Delta z$ 处 ΔS 面进入小柱体内的分子数由菲克定律(5.4.1)可知为

$$\Delta N_+ = D \left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z_0 + \Delta z} \Delta S dt$$

dt 时间内通过 z_0 处 ΔS 面流出小柱体的分子数由菲克定律 (5.4.1) 式可知为

$$\Delta N_- = D \left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z_0} \Delta S dt$$

dt 时间内小柱体内增加的扩散气体分子数为

$$dN = D \left[\left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z_0 + \Delta z} - \left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z_0} \right] \Delta S dt$$

若取 Δz 非常小, 则 $\left[\left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z_0 + \Delta z} - \left[\frac{\partial n}{\partial z} \right]_{z_0} \right] \approx \left[\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right]_{z_0} \Delta z$, 代入上式得

$$dN = D \left[\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right]_{z_0} \Delta z \Delta S dt \quad (5.4.4)$$

而体积为 $\Delta V = \Delta z \Delta S$ 的小柱体中 dt 时间内增加的分子数 dN , 当 Δz 非常小时又可以表示为

$$dN = \left[\frac{\partial n}{\partial t} \right]_{z_0} \Delta z \Delta S dt \quad (5.4.5)$$

由 (5.4.4) 式和 (5.4.5) 式 dN 的两种表示和位置 z_0 选择的任意性, 可得 $n(z, t)$ 应满足如下方程:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad (5.4.6)$$

(5.4.6) 式称为扩散方程. 如果给出孤立混合气体各组分气体的初始条件, 即可通过解 (5.4.6) 方程得出扩散过程中扩散气体分子数密度 n 随时间和位置的变化关系.

处于稳定状态的混合气体 (开放系统) 的宏观量不随时间变化, 因而其组分气体的分子数密度只是位置的函数 $n = n(z)$. 由 (5.4.6) 式可以看出, 这气体的分子数密度的梯度 $\left[\frac{dn}{dz} \right]$ 也应该是与位置坐标 z 无关的常量. 从菲克定律 (5.4.2) 式可知, 其扩散的分子流密度 j_N 也是不随时间变化且与位置坐标 z 无关的常量. 这种扩散称为稳定扩散.

5.4.2 气体扩散实验规律的微观解释

我们从气体分子动理论的概念出发, 采用直观、近似的方法来解释气体扩散遵

守的实验规律——菲克定律。

现在仍以图 5.6 所示的,由分子质量 m 基本相同的两种气体(N_2 气和 CO 气)组成的混合气体为例,讨论其中的一种气体(CO 气体)的扩散问题。为了便于阐述,我们把所讨论的气体(CO)仍叫做扩散气体。扩散气体的分子数密度分布不均匀,并沿 z 轴正方向逐渐增大,即分子数密度是位置坐标 z 的函数 $n = n(z)$ 。在 z_0 处取一与 z 轴垂直的横截面 ΔS ,讨论单位时间通过 ΔS 面的扩散气体分子数。我们仍采用这样的简化假设:从横截面 ΔS 右方跑到 ΔS 面左方的扩散气体分子都是在 $z_0 + \bar{\lambda}$ 处经过碰撞后直接跑到 ΔS 面左方的;从 ΔS 面左方跑到 ΔS 面右方的扩散气体分子都是在 $z_0 - \bar{\lambda}$ 处经过碰撞后直接跑到 ΔS 面右方的。同时近似假设单位体积中的气体分子平均向左、右方向热运动的分子各有 $\frac{1}{6} n$ 个。由以上简化和近似的假设很容易知道,单位时间净通过 ΔS 横截面向 z 轴方向扩散的气体分子数为

$$\begin{aligned} \Delta N &= \frac{1}{6} n(z_0 - \bar{\lambda}) \cdot \bar{v} \cdot \Delta S - \frac{1}{6} n(z_0 + \bar{\lambda}) \cdot \bar{v} \cdot \Delta S \\ &= \frac{1}{6} [n(z_0 - \bar{\lambda}) - n(z_0 + \bar{\lambda})] \bar{v} \Delta S \end{aligned}$$

由于分子平均自由程 $\bar{\lambda}$ 很小,所以可取近似关系 $[n(z_0 - \bar{\lambda}) - n(z_0 + \bar{\lambda})] \approx -2\bar{\lambda} \left[\frac{dn}{dz} \right]_{z_0}$,将此关系代入上式可得

$$\Delta N = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left[\frac{dn}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.4.7)$$

或

$$j_N = -\frac{\Delta N}{\Delta S} = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left[\frac{dn}{dz} \right]_{z_0} \quad (5.4.8)$$

(5.4.7)式的等式两边乘分子质量 m ,且 $m\Delta N = \Delta M$, $mn = \rho$ 分别为单位时间通过 ΔS 的扩散气体的质量和扩散气体的密度,则(5.4.7)式可得另一种表示形式

$$\Delta M = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left[\frac{d\rho}{dz} \right]_{z_0} \Delta S \quad (5.4.9)$$

(5.4.7)式,(5.4.8)式和(5.4.9)式分别就是实验上得到的(5.4.1)式,(5.4.2)式和(5.4.3)式菲克定律。比较理论和实验公式,可得气体扩散系数 D 为

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (5.4.10)$$

5.4.3 理论结果的讨论

同前两节讨论热传导、黏滞性所得到的理论结果一样,这里得到的气体扩散系数 D 的公式也只是个近似公式,像公式中的系数 $1/3$ 就不可靠. 虽然如此,但(5.4.10)式还是指出了气体扩散系数 D 与哪些因素有关. 如果把扩散气体的分子热运动平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 和平均自由程 $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi}nd^2}$ 公式代入(5.4.10)式,可得扩散系数 D 为

$$D = \frac{2}{3\pi nd^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \quad (5.4.11)$$

以室温 $T = 293\text{K}$ 的 N_2 气为例,取 N_2 分子质量 $m \approx 4.7 \times 10^{-26} \text{kg}$,分子数密度 $n \approx 2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$, N_2 分子有效直径 $d \approx 3.7 \times 10^{-10} \text{m}$,玻尔兹曼常量 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. 将以上数据代入(5.4.11)式求得室温下 N_2 气的扩散系数 $D = 0.95 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,而同室温下实验测得的 N_2 气扩散系数值 $1.9 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 相比是有差距的,但数量级相同. 如果利用气体的压强公式 $p = nkT$ 或 $n = \frac{p}{kT}$ 代入(5.4.11)式,则扩散系数为

$$D = \frac{2}{3\pi d^2 p} \left(\frac{k^3}{\pi m} \right)^{1/2} T^{3/2} \quad (5.4.12)$$

此式表明,扩散系数是敏感地依赖于温度的,我们采用的初级气体动理论给出,当压强 p 一定时, $D \propto T^{1.5}$. 实验发现 D 依赖于温度的程度更明显一些,实验结果为 $D \propto T^{1.75} \sim T^2$. 理论与实验的这种偏差也是由于我们理论采用的分子刚球模型太简单了. 实际上,随着 T 的增大,分子的有效直径 d 会相应有点减小.

比较黏滞系数(5.3.5)式和扩散系数(5.4.10)式,可以看出气体黏滞系数 η 和扩散系数 D 之间有关系

$$\eta = nmD$$

注意到气体密度 $\rho = nm$, 则 η , D 和 ρ 之间有关系

$$D\rho\eta = 1 \quad (5.4.13)$$

同理论上给出关系 $D\rho\eta = 1$ 相比,实验上测得气体的 $D\rho\eta$ 值在 1.3~1.5 之间,具体数值因气体的不同而异. 这种理论与实验结果的差异自然与我们的理论太粗糙有关.

总结以上三节的讨论,我们从气体分子热运动、分子碰撞、平均自由程等气体

分子动理论的基本概念出发,采用了简单的分子刚球模型及简化假设,讨论了非平衡态系统内经常出现的三种重要输运过程.虽然我们的处理方法有些简单和粗糙,只得出了一些近似结果,但是,它使我们对气体系统内能量(热量)、动量、物质的三种输运过程的微观图像有了比较直观的了解,并且找到了影响这些输运过程的各种因素,给出了估算这些输运过程的输运系数大小的近似公式.通过这些讨论,我们不仅对非平衡态及非平衡态过程在外界条件下能够处于稳定状态的微观图像有了较清楚的了解,而且对非平衡态孤立气体系统如何通过这些输运过程消除宏观性质不均匀性,而最后趋于平衡态的微观过程也有了更直观的认识.

5.4.4 稀薄气体中的输运过程

上面三节关于气体输运过程的讨论只适用于气体分子数密度 n 不是太大或太小的情况.由于通常温度下气体的压强 p 与分子数密度 n 成比例,所以也可以说只适用于气体压强不是太大或太小的情况.这种情况下,气体分子的平均自由程 λ ($\lambda \propto \frac{1}{n}$) 要满足条件 $\lambda \gg d$ 和 $\lambda \ll L$, 这里 d 和 L 分别为气体分子的有效直径和气体容器的线度.如果 n 太大(或 P 太大),以至于 $\lambda \approx d$, 这时除了气体中多分子同时发生碰撞的情况不能再忽略外,分子间的相互作用力也不能忽略.这样,气体分子动理论的一些基本概念诸如分子连续两次碰撞之间的自由运动、分子平均速率公式、平均自由程公式等都不能再使用了.如果 n 太小,以至于 $\lambda \geq L$, 气体内的输运过程的微观图像就会和上面采用的分子间频繁碰撞进行能量、动量输运的图像完全不同了.下面以热传导为例,讨论气体分子数密度 n 很小以至于 $\lambda \geq L$ 的所谓稀薄气体情况下的结果.

我们讨论稀薄气体热传导的示意图仍为图 5.3, 不过图 5.3 所示容器内装的气体的分子数密度 n 非常小,以致于气体分子的平均自由程 $\lambda \geq L$, L 为容器上、下底之间的距离.在这种情况下,容器内上、下方向热运动的气体分子可以在容器上、下底面之间不与其他分子发生碰撞地来回运动.当这些分子同温度为 T_1 的上底面碰撞时,即获得温度为 T_1 的分子热运动平均能量 $\bar{\varepsilon}_1$. 分子带着这平均分子热运动能量 $\bar{\varepsilon}_1$ 同其他气体分子碰撞直接到达温度为 T_2 的下底面时同下底面碰撞,并在碰撞中把它从上底面碰撞后获得的 $\bar{\varepsilon}_1$ 能量转变成温度为 T_2 的平均分子热运动能量 $\bar{\varepsilon}_2$, 把 $(\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2)$ 的能量传给了容器的下底面.这样,分子从上底面到下底面来回运动一趟,就把 $(\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2)$ 的热运动能量从容器的上底输运到了容器下底.对于分子数密度 n 很小或者说压强 p 很低的稀薄气体来说,其热传导的微观机制是通过来往于容器上、下底的热运动分子,把高温上底的热量“搬运”到低温下底的.当然,参与这种热量“搬运”的气体分子越少,或者说气体压强越低,热传导性质就越差;反之气体压强越大,稀薄气体的热传导性能越好.这就说,对于稀薄气

体,其导热性是与其气体分子数密度或者说气体压强成比例的.同样的分析可得知,稀薄气体($\lambda \geq L$ 的气体)的黏滞性也是与气体分子数密度或者说气体压强成比例的.

稀薄气体压强越低(或分子数密度越小),气体的导热性能越差,或者说绝热性能越好,是杜瓦瓶能良好隔热的原因.双层玻璃薄壁构成的杜瓦瓶(即保暖瓶)(见图 5.7),其两层玻璃薄壁之间的空气被抽得压强极低,以致于两玻壁间空气的分子平均自由程 $\lambda > L$. 这种情况下,两玻璃壁间参与运输热能(热量)的空气分子极少,所以由两玻璃壁隔开的瓶内外物体之间不容易进行热传导.这使得杜瓦瓶成为了良好的隔热容器,可以用来盛装开水不易变冷,也可以盛装低温的液化气体而不易被蒸发.

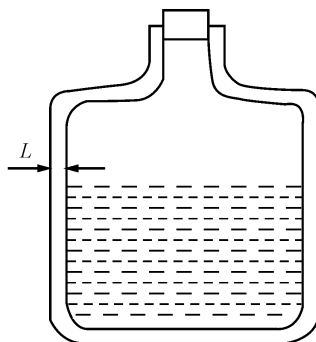


图 5.7

习 题 5

5.1 实验测得氮气在 0°C 时的导热系数为 $0.0237 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 摩尔热容量为 $C_{V,m} = 20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 试计算其分子的有效直径.

5.2 氧在标准状态下的扩散系数为 $1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 试求氧分子的平均自由程.

5.3 在室温 ($T = 300\text{K}$) 和大气压条件下,把空气视为是分子量为 29 的双原子分子,试估算空气的热传导系数. 设分子的有效直径为 $d = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$.

5.4 已知氦气和氩气的分子量分别为 4 和 40,它们在标准状态下的黏滞系数分别为 $\eta_{\text{He}} = 18.8 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $\eta_{\text{Ar}} = 21.0 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$, 试求

(1) 氩气与氦气的导热系数之比 $\kappa_{\text{Ar}} / \kappa_{\text{He}}$;

(2) 氩气与氦气的扩散系数之比 $D_{\text{Ar}} / D_{\text{He}}$.

5.5 一根长为 2 m , 截面积为 10^{-4} m^2 的管子里贮有标准状态下的 CO_2 气体,其中一半 CO_2 分子中的碳原子是放射性同位素 ^{14}C . 在 $t = 0$ 时,放射性分子密集在管子的左端,其分子数密度沿着管子均匀地减小,到右端为零. (已知 CO_2 分子的有效直径为 $d = 3.67 \times 10^{-10} \text{ m}$.)

(1) 开始时,放射性气体的密度梯度是多大?

(2) 开始时,每秒有多少个放射性分子通过管子中点的横截面从左侧移往右侧?

(3) 开始时,每秒通过管子横截面扩散的放射性气体为多少克?

5.6 将一圆柱体沿轴悬挂在金属丝上,在圆柱体外面套上一个共轴的圆筒,两者之间充以氢气.当圆筒以角速度 $\omega = 8.88 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 转动时,由于氢气的黏滞性作用,圆柱体受一力矩 G ,由悬丝的扭转程度测得此力矩 $G = 9.70 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{m}$. 圆柱体的半径 $R_1 = 10.0 \text{ cm}$,圆筒的半径 $R_2 = 10.5 \text{ cm}$,圆筒与圆柱体的长度均为 $L = 10.0 \text{ cm}$. 试求氢气的黏滞系数 η .

5.7 两个共轴长圆筒套在一起,两筒的长度均为 L ,内筒与外筒的半径分别为 R_1 和 R_2 ,内筒和外筒分别保持在恒定的温度 T_1 和 T_2 ,且 $T_1 > T_2$. 已知两筒间空气的导热系数为 κ ,求

每秒由内筒通过空气传到外筒的热量 Q .

5.8 试讨论气体的热传导系数 κ 和黏滞系数 η 在一定温度下为何与气体压强无关.

5.9 证明压强与黏滞系数之比近似等于气体分子在单位时间内的碰撞次数,并由此结果计算在标准状态下气体分子单位时间内的碰撞次数.假设标准状态下该气体的黏滞系数为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

5.10 如果在标准状态下空气的扩散系数约为 $3.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$,空气被视为是分子量为 29 的分子气体,试估算其黏滞系数 η 的值.

第 6 章 固、液体性质简介与相变

6.1 固体与液体性质简介

自然界中许多物质都是以固、液、气三种聚集态形态存在着,这三种形态在一定条件下可以平衡共存,也可以互相转变.在普通物理热学课程范围内,有关相变的基本内容,主要是关于单一化学成分物质的固、液、气三种聚集态的平衡共存与互相转变的讨论.因此,在讨论相变内容之前,需对物质的固体、液体和气体的基本性质有个了解.在前五章我们已经比较多地讨论了气体的微观热运动图像和各种性质,这里对于固体和液体的性质作一些简要、概括地介绍和讨论.

6.1.1 固体性质简介

从微观角度看,物体的宏观性质包括其存在形态,是由物体内分子的热运动和分子间的相互作用力两个因素所决定的.通称为凝聚态物体的固体和液体,分子数密度 n 约为 $10^{22} \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$,比通常条件下的气体分子数密度大 3~4 数量级,因而固、液体内分子间的平均距离比气体小一个数量级.同气体相比,固、液体是分子密集系统.这种分子密集系统内分子之间的相互作用力比气体内分子之间的作用力要强得多.一般说,固体内分子间平均距离(10^{-10} m 量级)比液体更小些,分子间相互作用力更强,同分子热运动因素相比分子间作用力因素占据着主导地位.而气体情况与固体相反,分子热运动因素占主导地位.液体情况介于两者之间.正是由于固体内分子之间有较强的相互作用力,使得固体内的分子不能像气体分子那样在整个气体容器空间自由地热运动.固体分子只能分布在一定位置附近作热运动,这就使得固体在宏观上具有一定的形状和体积.

固体分为两大类,晶体和非晶体.晶体又分为单晶体与多晶体.岩盐、云母、石墨、明矾、水晶、金刚石、冰等都是单晶体.而各种金属及一般岩石大都是多晶体.玻璃、松脂、沥青、橡胶、塑料等都是非晶体.多晶体实际上是由很多小单晶体晶粒混乱分布组成的,晶粒尺寸一般约 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm}$,最大的可达 10^{-2} cm .由于晶体与非晶体在内部微观结构上的不同,同非晶体相比单晶体物体有三个突出的宏观特性:(1) 晶面角恒定不变.从外形上看单晶体都是由光滑平面所围成的凸多面体,这些光滑的平面叫晶面.同一种晶体由于生长过程中所受的外界环境条件不同,晶体物体的大小和形状可能不同,但是晶体相应晶面之间的夹角却是保持恒定不变的.这是晶体的一个基本宏观特征,称为晶面角守恒定律,它是鉴别不同

晶体的重要依据。(2) 晶体的另一个宏观基本特性是各向异性,单晶体内各个不同方向的力学性质、热学性质、电磁性质、光学性质等一般各不相同,这称为各向异性性质。(3) 晶体具有确定的熔点。晶体物体在一定压强下,总是被加热到一定温度才开始熔化,并且在熔化过程中晶体温度保持不变,直至晶体全部溶解成液体后温度才会继续升高。晶体开始熔化时的温度称为晶体的熔点。具有确定的熔点是晶体(包括单晶体与多晶体)与非晶体的一个基本区别。玻璃、沥青、石蜡等这类非晶体被加热时,随着温度的升高先由硬变软,然后逐渐由稠变稀,然后变成可流动的液体。在这过程中温度一直在升高,不存在确定的熔点。正是由于非晶体没有确定的熔点,所以非晶体也被视为是温度太低,黏滞系数过大以致于不能流动的液体。从这种意义上说,只有晶体才算是固体。上面已谈到一般金属材料都是多晶体,但值得提出的是,近几十年来非晶态金属材料正在飞速发展。自 1960 年发展起来的从液态金属急速冷却(冷却速度为 $10^6 \sim 10^{10}$ K/s)技术获得非晶态金属以来,人们制备出了越来越多的非晶态金属材料。这种被称为金属玻璃的材料具有强度高、韧性大、耐腐蚀、防辐照、高电阻、导磁性强等一系列优良特性,因而具有广泛而特别重要的应用价值,是当前材料科学研究中一个热点。

晶体与非晶体的差异来自于它们不同的微观结构。从 1669 年人们发现晶体的晶面角守恒定律算起,对晶体宏观特性与微观结构的研究已有 330 多年的历史了。早在 1860 年就有人根据晶体的外形与各向异性性质,推测晶体是由原子规则排列而成的。1895 年 X 射线的发现为晶体内部结构的研究提供了强有力的工具。1912 年劳厄通过晶体的 X 光衍射,首先确切地证实了晶体是由组成晶体的粒子有规则的排列构成的。现在,用电子显微镜对晶体内部结构的观察和照相,更进一步证明了晶体是由大量晶体粒子有规则、周期性地空间排列所组成这一结论的正确性。对不同材料的晶体而言,上面所说的“组成晶体的粒子”是不同的。例如,对组成金属、惰性元素、金刚石、石墨等晶体的粒子,都是它们相应元素的原子,组成一些无机盐晶体(如岩盐)的粒子都是不同元素的离子,组成一些卤族元素晶体(像碘晶体)的粒子都是它们的双原子分子,组成复杂的有机物晶体的粒子是由若干原子组成的原子集团,以下均简单称其为组成晶体的粒子或简称晶体粒子。总之,所有晶体从其微观结构看,都是由组成晶体的大量粒子在空间周期性规则排列组成的(见图 6.1)。晶体内组成晶体的粒子在宏观尺度上周期性规则的排列称为长程有序性。晶体粒子这种长程有序的排列,导致了除晶体表面上的极少数粒子外,晶体内的粒子(原子、离子或分子)受周围其他粒子的作用情况相同,或者说组成晶体的粒子受束缚的程度相同。当晶体被加热升温时,晶体内粒子热运动的激烈程度跟着加剧,粒子摆脱周围粒子束缚作用的趋势也跟着增大。当晶体温度达到粒子热运动的激烈程度足以克服周围粒子的束缚作用时,由于晶体内粒子受束缚程度相同,整个晶体就会开始瓦解而熔化成液体。这时的晶体温度就是这晶体物体的熔点,这就是晶

体物体有确定熔点的原因. 对于单晶体来说, 整个晶体内晶体粒子周期性规则排列的结果导致晶体内沿不同方向的晶体粒子之间的间距(称为空间平移周期)不同(见图 6.1), 这就会导致不同方向的粒子之间的相互作用的强弱不同, 因而引起不同方向晶体的各种宏观性质的不同, 使单晶体出现各向异性的性质. 单晶体内晶体粒子的周期性规则排列的结果还会导致晶体粒子排列成法向方向不同的一族晶面, 每族晶面方向对一定晶体来说都是确定的, 因而相应晶面之间的夹角固定不变, 这是出现晶面角守恒的原因.

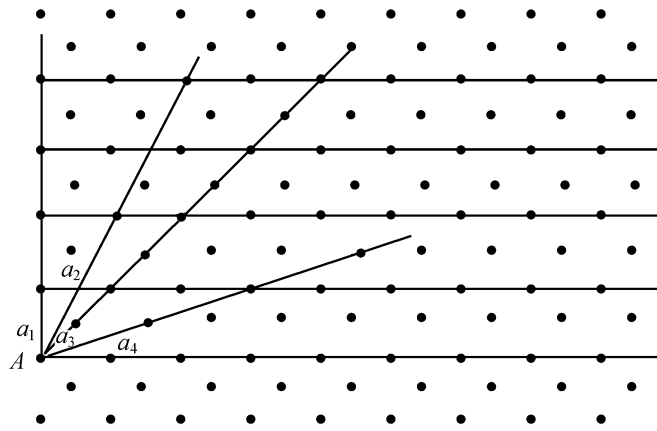
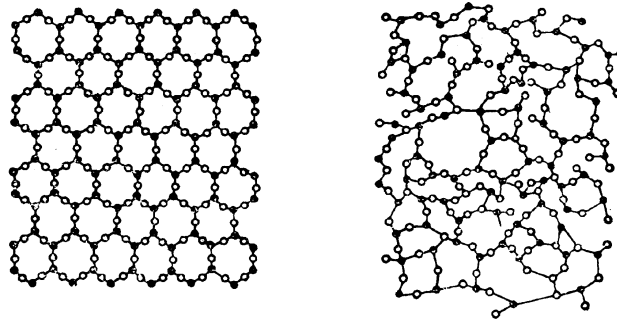


图 6.1

和晶体内晶体粒子长程有序排列不同, 非晶体内部的粒子的空间排列是短程有序的, 即非晶体内部粒子在空间排列上只与其相邻的少数几个粒子排列有序, 而从宏观尺度看, 粒子的排列完全是随机无序的. 以晶体石英和非晶体石英玻璃为例, 虽然它们都是二氧化硅 (SiO_2) 组成的, 但由于它们形成时的环境条件不同, 石英晶体内的硅原子和氧原子都是规则地长程有序排列, 而石英玻璃内的硅原子周围的几个氧原子虽然排列有序, 但从宏观尺度看, 硅原子与氧原子的空间排列就完全混乱无序了, 这从图 6.2 给出的石英晶体和石英玻璃的二维平面微观结构图中完全可以清楚地看出来. 非晶体粒子空间排列的短程有序而长程无序的性质是非晶体微观结构的基本特征.

前面已提到物体的宏观性质决定于物体分子的热运动与分子力, 对于晶体物体来说就决定于晶体粒子的热运动与粒子(原子、离子或分子等)之间的作用力. 对于包括气体、液体和固体这些聚集态物体来说, 其分子(粒子)间的作用力有一些共同特点, 即分子(粒子)间的力是分子(粒子)间距离 r 的函数. 当分子(粒子)间距离 $r = r_0$ 时, 分子(粒子)间的力 $f = 0$, r_0 为分子(粒子)间的平衡距离. 当 $r > r_0$ 时力 f 为引力, 当 $r < r_0$ 时力 f 为斥力, 当 $r \rightarrow \infty$ 时力 $f \rightarrow 0$. 在 1.1 节已讨论过这



(a) 石英

(b) 石英玻璃

• 表示硅原子 ○ 表示氧原子

图 6.2

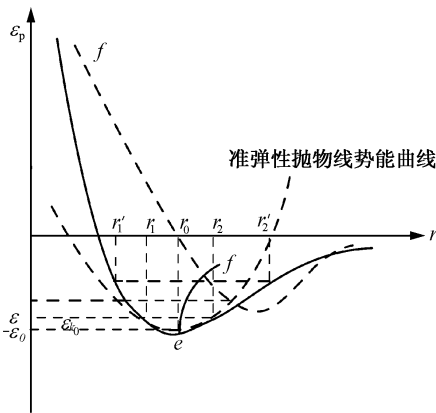


图 6.3

种力,若用其势能表示这力,其势能曲线如图 6.3 中的实线,图 6.3 中虚线为分子(粒子)间力 f 的曲线. 势能曲线中的 ϵ_0 是个重要的参量, ϵ_0 的大小反映着分子间(或粒子间)因相互作用而束缚在一起的牢固程度. ϵ_0 越大,束缚的越牢固. ϵ_0 称为粒子的结合能. 若束缚在一起的单个粒子能获得等于或大于 ϵ_0 的能量,粒子间的相互作用力就不能再把它们束缚在一起了. 对于气体来说,分子热运动处于主要地位,分子热运动每个自由度的平均热运动动能 $\frac{1}{2} kT$ 远大于

ϵ_0 , 分子作用力不能束缚住分子而使它们在容器空间内到处热运动. 而对于固体,情况却相反,晶体粒子间的作用力起着主导作用,粒子结合能 ϵ_0 远大于粒子一个自由度的平均热运动动能 $\frac{1}{2} kT$, 晶体粒子的热运动不能破坏由于粒子间的作用力而形成的晶体粒子的结合,热运动只会使晶体粒子在它们的平衡位置附近作微小振动运动,这一点从图 6.3 势能图中也可以清楚地看出. 从实验测得的晶体粒子结合能 ϵ_0 约为 $1 \sim 10\text{eV}$, 与室温下粒子一个自由度热运动平均动能 $\frac{1}{2} kT \approx 10^{-2} \text{eV}$ 相比,粒子势能谷很深,粒子运动动能 $\epsilon_k \ll \epsilon_0$, 这样晶体粒子只能在平衡位置 r_0 附近的 $r_1 - r_2$ 小范围内往返振动运动. 晶体中的粒子在其平衡位置附近的这种小振动运动称为热振动. 热振动是晶体中粒子热运动的基本形式. 从图 6.3 势能曲线图中还可以看出,当晶体温度较低时,粒子热运动动能较小,粒子在平衡位置 r_0 附近运动的区域也会很小,在 r_0 附近 r 变化区域很小的势能 $\epsilon_p(r)$ 曲线与

准弹力势能的抛物线曲线(见图 6.3 虚线曲线)很相似,这种情况下,晶体粒子在平衡位置附近的热振动近似为谐振动.随着晶体温度的升高,粒子热运动动能 ϵ_k 以及粒子热运动能量 $\epsilon = \epsilon_k + \epsilon_p$ 也跟着增大,粒子在平衡位置左右的振动运动范围 $r_1 - r_2$ 也增大,势能曲线也变成了非对称曲线,粒子的热振动将变成非谐振动.实际上,由于晶体粒子之间有很强的相互作用,晶体内粒子的热振动不是彼此独立的,而是相互关联的,粒子的热振动会受到周围其他粒子热振动的影响,并且它们相互耦合,形成晶体内粒子集体参与振动的所谓晶格波.

晶体物体的热膨胀、热传导等热现象都是与晶体内粒子的热振动直接相关的,晶体的热容也由晶体粒子的热振动直接决定.我们从图 6.3 晶体粒子间的势能曲线可以看出,当晶体粒子间的距离 r 与其平衡距离相差较小时,势能曲线与对称的准弹性抛物线曲线相似.随着晶体温度增高,粒子的热运动能量 $\epsilon = \epsilon_k + \epsilon_p$ 增大,粒子间相对热振动范围 $r'_1 - r'_2$ 增大(见图 6.3),在这范围内势能曲线变成不对称曲线,粒子间的平均距离 $\bar{r} = \frac{1}{2}(r'_1 + r'_2)$ 比平衡距离 r_0 也越来越大.随着晶体物体温度的不断升高,粒子间的平均距离 \bar{r} 将沿着图 6.3 中 ef 曲线不断增大,因而晶体体积发生热膨胀.晶体固体的热膨胀是粒子间的势能曲线不对称造成的.固体(晶体)各部分温度不均匀时,也会发生热量从高温部分向低温部分传递的热传导现象.非金属固体热传导的微观机制,是由于固体不同温度处粒子热振动的平均能量不同,高温处粒子热振动平均能量大,通过固体内粒子热振动的相互影响耦合,高温处热振动粒子会把自己的部分热振动能向邻近温度稍低的振动粒子传递,并依次向温度更低的振动粒子传递,从而进行热传导.对于金属固体,除上述通过粒子热振动相互影响耦合的热传导方式外,还有金属中的自由电子参与的热传导贡献.对于固体(晶体)来说,其体膨胀系数很小,因而由于体积变化做功很小,可以忽略,所以一般对固体不再区分定容热容量和定压热容量,而统称之为固体热容量.由于固体内粒子之间相互作用很强,粒子热振动之间相互影响和耦合,导致粒子的热振动情况十分复杂.虽然如此,但总可以将粒子的热振动分解为三个相互垂直方向上的分振动,即每个粒子有三个振动自由度.根据能量均分定理,每个振动自由度有平均热运动能量 kT ,而每个粒子具有热振动平均能量 $3kT$. 1 mol 晶体固体中有 N_A 个晶体粒子(N_A 为阿伏伽德罗常量),故 1 mol 固体具有热振动总能量(即摩尔内能)

$$u = N_A \cdot 3kT = 3RT \quad (6.1.1)$$

固体的摩尔热容 C 为

$$C = \left[\frac{du}{dT} \right] = 3R = 25J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (6.1.2)$$

这就是说,各种晶态固体的摩尔热容都相等,并等于 $25\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 这称为杜隆(Dulong)-珀蒂(Petit)定律. 实验表明,在温度充分高的条件下,各种固体(晶体)都基本上遵守杜隆-珀蒂定律,这从室温下实验测得的摩尔热容值表 6.1 中可以看出. 对于大多数固体,室温温度已算温度充分高了,而金刚石温度要到 1000°C 以上才算温度充分高.

表 6.1

物质		摩尔热容 / ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	物质		摩尔热容 / ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
铝	Al	25.7	铜	Cu	24.7
铁	Fe	26.6	锡	Sn	27.8
金	Au	26.6	铂	Pt	26.3
镉	Cd	25.6	银	Ag	25.7
金刚石	C	5.65	锌	Zn	25.5

当温度较低时,杜隆-珀蒂定律同实验结果相比是不符合的,而且随温度的降低,固体的热容量减小,当 $T\rightarrow 0$ 时,固体的热容也趋于零. 杜隆-珀蒂定律在低温下失效的原因是,低温下固体内粒子热运动能量同振动能级间隔相比已不是太大,必须用量子理论来处理固体的热容问题.

6.1.2 液体性质简介

液体是一种常见的物质存在形态,其性质介于固体与气体二者之间. 它一方面具有气体那样的流动性和没有一定形状的性质,另一方面又具有固体那样不易压缩且有一定体积的性质. 从实验观察固体溶解和液体结晶过程中发现,大多数物质在固、液态转化前后,体积只有 10% 左右的变化,因而分子间的平均距离只改变 3% 左右. 这表明,液体同固体一样也是分子密集聚集系统,其分子之间的平均距离要比通常条件下气体分子间平均距离小一个数量级. 因此液体分子间的作用力要比气体分子间的作用力强得多. 在这较强的相互作用力作用下,使得液体分子不会像气体分子那样总是飞散到不论多大容器的整个空间,而是使液体分子紧密地聚集在一定的空间从而使液体具有一定的体积. 通过 X 射线衍射研究溶解和结晶过程中液体的微观结构时发现,液体内的分子只在微小区域(只有几个分子间距范围)内作有规则排列的分布,而且这些微小区域的分子排列方位完全混乱无序,与非晶体内分子的分布相似. 不过液体内分子有规则排列分布的微小区域不是固定不变的,微小区域的大小、边界不断变化,一些分子规则排列的微小区域不时在瓦解,而另一些新的分子规则排列微小区域又不时形成. 总之,液体内分子的分

布是不断变化着的短程有序分布,因而液体同非晶体一样具有各向同性性质.

由于液体分子间的相互作用力较强,因而液体分子的热运动与固体情况相近,主要是在平衡位置附近作热振动.不过与固体相比,一般液体的结构比较松散,分子间距离稍大一点,分子不可能长时间在一个固定平衡位置附近作热振动,而是平衡位置不断转移更换的热振动.即分子在某一平衡位置作短暂时间的振动后,就会转移到另一个平衡位置振动,然后再转移到一个新的平衡位置振动.分子在每个平衡位置停留下来振动的长短不一,但对一定的液体在一定温度、压强下,分子在一个平衡位置平均停留的时间 τ 是一定的, τ 称为液体分子的定居时间. τ 的大小与液体分子间作用力的强弱和分子热运动情况密切相关,分子力强,分子排列紧密,且温度低,分子热运动较弱, τ 值就大,反之, τ 值小.对于液态金属, τ 值的数量级仅为 10^{-10} s.虽然 τ 值从宏观时间尺度看是很短暂的,但相对分子振动周期而言还是相当长的.在定居时间 τ 内,分子会振动千百次后再转移到一个新的平衡位置振动.液体分子热运动有点像牧民的游牧生活,较长时间的定居与短暂的搬迁总在不断地交替进行.液体分子既包含有固体分子在一个平衡位置附近作振动的热运动方式,又包含有气体分子在气体所占空间内到处迁移的热运动方式.液体分子的这种热运动方式,正是宏观上液体同时具有确定的体积和流动性的根源.如果液体“过冷了”以致于居留时间 $\tau \rightarrow \infty$,液体就成了非晶态固体,反之,液体“过热了”以致于 $\tau \rightarrow 0$,液体也就成了气体.

液体也存在体积随温度变化的热膨胀现象,液体的体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$,一般为 10^{-3} K^{-1} 数量级,而固体的体膨胀系数很小,只有 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,液体体膨胀系数比固体大二至三个数量级.造成液体发生热膨胀的原因有两个,一个原因与固体发生热膨胀的原因相同,即由于分子间相互作用的势能曲线的不对称性,另一个原因是液体内部存在有很多孔隙,使液体具有海绵的特点.由于液体的热膨胀系数比固体大得多,所以液体的定压热容明显大于其定容热容,因而与固体不同.讨论液体的热容时要把这两种热容区分开.由于液体分子主要的热运动方式与固体相近,是分子热振动,所以物质处于液态时的定压热容与处于固态时的热容相差不大,这一点从表 6.2 给出的几种固体物质在熔解前后的定压摩尔热容的实验值中可以得到证实.液体的传导机制也和固体相似,主要是通过热振动分子之间的相互作用和耦合,将热运动能量逐层从液体高温部分传递到低温部分.除了熔解的金属液体由于有自由电子导热的贡献而热传导系数较大之外,一般液体的热传导系数都很小.表 6.3 给出几种液体热传导系数的实验值.

表 6.2

物质	钠 Na	汞 Hg	铅 Pb	锌 Zn	铝 Al
c_m (固态) / (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	31.82	28.05	30.14	30.14	25.71
$c_{p,m}$ / (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	33.50	28.05	32.24	33.08	26.17

表 6.3

物质	水 (20℃)	乙醇 (250℃)	甘油
κ / (J·m ⁻¹ ·K ⁻¹ ·s ⁻¹)	5.97×10^{-1}	1.80×10^{-1}	2.85×10^{-1}

应该说目前人们对分子热运动占主导地位的气体和分子力占主导地位的固体的理论研究是比较成熟的,而对介于这两个极端情况之间的液体的理论研究还很不成熟,可以说还没有一个统一的较完整的理论.通常研究液体的方法是从两头逼近的办法.当液体温度增高接近其沸点时,液体分子热运动比较激烈,其性质与实际气体靠近,从而更多的把液体设想为稠密的实际气体去分析液体的性质,譬如,在气液相变中用纯粹是实际气体的范德瓦耳斯方程去解释液体和气体相变行为.当液体温度降低趋向凝结时,又常用濒临瓦解的固体去想像液体,突出液体分子间的关联,采用 X 射线、中子、电子束的衍射等研究固体微观结构的常规办法去研究液体的微观结构,并用濒临瓦解的固体图像去解释液体热容、热传导等热现象.

液体与气体接触处有一个自由表面,与固体接触处有一个附着层,因而会出现一系列表面现象,这是液体的一个重要特性.下面重点谈谈液体自由表面上存在的表面张力和与固体表面接触处的附着力与内聚力.

我们知道液体分子之间的作用力是与分子间距离有关的,分子间相距太近时表现为斥力,稍远时表现为引力,分子间距离 r 达到一定距离后,作用力实际上就不存在了.这就是说分子间的斥力和引力都是有一定作用半径或作用力程的,且分子间的引力作用半径 s 远大于斥力作用半径 δ . 由于液体分子有一定的引力作用半径 s ,液体表面就有一个厚度为 s 性质特殊的表面层(见图 6.4),处于表面层

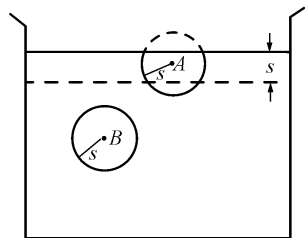


图 6.4

内的液体分子 A 和处于表面层以外液体里的分子 B 受周围液体分子作用力的情况就不同.能对分子 B 产生作用力的液体分子显然只能在以 B 为球心以 s 为半径的球体内(这球叫分子作用球),而这分子作用球内的分子对分子 B 的作用是球对称的,所以表面层之外液体里的分子所受其他液体分子的作用力合力为零,或者说,实际上不受液体分子作用力.而在表面层里的分子 A ,其分子作用球的一部分在液体之

外,在液体之外的这一部分空间里即使有点气体分子,分子数也极少,显然液体表面层里的分子要受一个指向液体内部的作用力. 表面层之外液体里的分子不受力,而进入表面层里的分子都受到一个指向液体内部的力. 这样一来,由表面层向液体内部扩散比液体内部向表面层扩散容易,这就造成液体表面层由里向外的分子变得逐渐稀疏,从而使表面层里的液体分子之间的距离由里向外越来越比分子间平衡距离增大一些,导致表面层内由里向外分子间引力逐渐增大. 这增大的引力在液体表面法向方向抵消内部液体分子对表面层里分子的引力,而在液体表面的切向方向却出现了一种分子间相互吸引的力. 这种力在宏观上使得液体表面像一张绷紧了的弹性膜一样,出现一种使液体表面收缩的力,这种力称为**表面张力**. 图 6.5 中 $CDHG$ 是一个金属

丝弯成的框架,其框架的 HG 边是个可活动边,框架上张有液体膜. 由于液体膜上的两个自由表面(朝向读者的一自由表面和背向读者的另一个自由表面)上有表面张力存在,要保持液体膜有一定大小,必须在活动边 HG 使

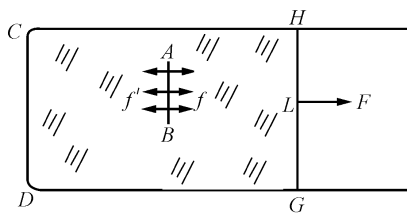


图 6.5

一向右的外力 F 以克服使液面收缩的表面张力. 液体膜面向读者的液体表面上,任一想像的 AB 线段两边的液面间都存在相互作用的表面张力 $f = f'$, f 是 AB 线段右边液面对左边液面的拉力, f' 是 AB 线段左边液面对右边液体的拉力,它们是一对作用力与反作用力. 设 AB 线段长度为 l ,实验表明,线段两边液面间的表面张力 f 与 l 成比例,即

$$f = \sigma l \quad (6.1.3)$$

σ 为液面上单位长度线段两边液面间的表面张力,称为液体的**表面张力系数**. 在国际单位制中, σ 的单位为牛顿/米 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). 通常也用表面张力系数 σ 来表示液体表面张力的大小. 图 6.5 所示的装置也可用来测量液体的表面张力系数 σ . 只要用测力计测得外力 F 和 GH 边长 L ,显然由力的平衡关系 $F = 2\sigma L$ (注意液体膜有两个自由表面),即可得

$$\sigma = \frac{F}{2L} \quad (6.1.4)$$

表面张力系数 σ 除表示液体表面上单位长度线段两边液面间相互牵拉的表面张力之外,还表述另外的物理含义. 表面张力是使液体表面收缩的力,若要使表面增大,就需要外力克服表面张力做功. 仍以图 6.5 中金属框架上的液体膜为例来讨论. 如果在活动边 HG 上的外力 F 作用下使液体膜增大,即使 HG 向右移动 Δx ,则外力 F 克服表面张力做功 $\Delta A = F\Delta x = 2L\sigma\Delta x = \sigma(2L\Delta x) = \sigma\Delta S$, $\Delta S = 2L\Delta x$ 为液体膜两自由表面增大的面积,则

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S} \quad (6.1.5)$$

此式表明,表面张力系数 σ 等于要使液体表面面积增大一个单位面积外力所需做的功.增大液体表面面积过程中外力克服表面张力所做的功其实并未耗散掉,而是以一种表面的能量方式储存在液体表面里了.当液体表面缩小时,它还会以做功的方式释放出来.液体表面内储存的这种能量称为液体的表面自由能或表面能.在液体表面增加 ΔS 的过程中,表面自由能 E 的增加量 ΔE 就等于外力在这个过程所做的功 $\Delta A = \sigma \Delta S$,即 $\Delta E = \Delta A = \sigma \Delta S$,所以 σ 为

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta S} \quad (6.1.6)$$

此式表示,表面张力系数 σ 就等于增加单位液体表面面积所增加的液体表面自由能.

表面张力系数的大小与液体本身的性质有关,一般密度小易蒸发的液体(如乙醚、酒精) σ 较小,密度大不易蒸发的液体(如熔融的金属) σ 大.表面张力系数与液体表面大小无关,与液体温度关系密切, σ 随温度升高而减小, σ 与摄氏温度 t 的关系可表示为如下形式:

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \beta t \quad (6.1.7)$$

σ_0 为 $t = 0^\circ\text{C}$ 时的表面张力系数, β 为常数,随不同液体而异.

由于液体表面上存在表面张力,会对凸、凹液体表面的内、外两侧产生压强的突变,或者说出现附加压强.图 6.6(a), (b), (c)为三种不同的液体表面, (a)为平液面, (b)为凸液面, (c)为凹液面.对于平液面(a),其表面张力 f 在液面上沿水平方向,故表面张力不影响上下方向的压强,液体内、外两侧无限靠近的 B , A 两点压强相等,即 $p_B = p_A$.对于凸液面(b),其表面张力 f 与液面相切,有向下方向的表面张力分力,这分力作用于液体内部,使液体表面内侧 B 处的压强 p_B 比与 B 无限接近的表面外侧 A 处的压强 p_A 多出一个附加压强 Δp ,即 $p_B = p_A + \Delta p$,液面内、外两侧产生附加压强 Δp 的突变.对于凹液面(c),其表面张力 f 有向上方向的表面张力分力,这向上的分力会使液面内侧 B 处的压强 p_B 比与 B 无限接近的外侧 A 处的压强 p_A 减小一个附加压强 Δp ,即 $p_B = p_A - \Delta p$,液面内外两侧也发生 Δp 的压强突变.下面我们计算一下这附加压强 Δp 的大小.

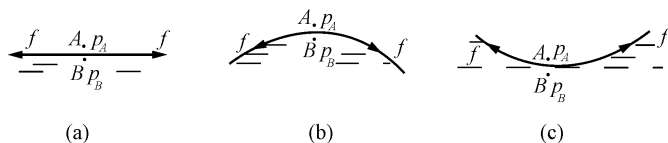


图 6.6

为了计算因液体表面上的表面张力引起的附加压强 Δp , 我们从一个任意弯曲的液面上取一个非常小的曲面元 ΔS (见图 6.7). 为简化讨论, 设这小曲面元 ΔS 的边界曲线 AB_2 BB_1 CA_2 DA_1 A 为一近似四边形, 并设 ΔS 小曲面元有一对称中心 O , 过 O 在 ΔS 曲面元上作两条相互正交的曲线弧 $A_1 OB_1$ 和 $A_2 OB_2$, 设其长度分别为 Δl_1 和 Δl_2 . 由于曲面元 ΔS 非常小, 自然正交曲线弧 $A_1 OB_1 = \Delta l_1$ 和 $A_2 OB_2 = \Delta l_2$ 也非常小, 两小曲线弧的曲率半径分别为 R_1 和 R_2 (见图 6.7). 显然通过小曲面元 ΔS 的 $DA = A_2 B_2 = \Delta l_2$ 边作用于曲面元 ΔS 上的表面张力为 $\Delta f_1 = \sigma \Delta l_2$, Δf_1 的垂直方向分力为

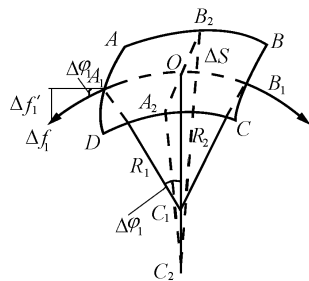


图 6.7

$$\begin{aligned} \Delta f_1 &= \sigma \Delta l_2 \cdot \sin \Delta \varphi_1 \approx \sigma \Delta l_2 \frac{A_1 O}{R_1} \\ &= \sigma \Delta l_2 \frac{A_1 B_1}{2 R_1} = \frac{\sigma \Delta l_2 \Delta l_1}{2 R_1} \approx \frac{\sigma}{2 R_1} \Delta S \end{aligned}$$

这里 $\Delta S \approx \Delta l_1 \Delta l_2$ 为小曲面元的面积. 同样分析可知通过 CB 边作用于曲面元 ΔS 上的表面张力的垂直分力也等 $\frac{\sigma}{2 R_1} \Delta S$. 类似上面的分析讨论, 可以得到通过边 DC 和 AB 作用于曲面元 ΔS 上的表面张力的垂直分力 $\Delta f_2 = \frac{\sigma}{2 R_2} \Delta S$, 通过 ΔS 曲面元四边作用于 ΔS 曲面元的表面张力的垂直分力总和应为

$$\Delta f' = 2 \Delta f_1 + 2 \Delta f_2 = \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \sigma \Delta S$$

所以, 由于表面张力的存在, 在液面内、外两侧产生的附加压强 Δp 为

$$\Delta p = \frac{\Delta f'}{\Delta S} = \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \sigma \quad (6.1.8)$$

当所取的曲面元 $\Delta S \rightarrow 0$ 时, 以上推导中的所有取的近似全都变得完全正确了. (6.1.8) 式是对任意弯曲液面下附加压强的普遍公式, 称为拉普拉斯 (Laplace) 公式. 几何学上可以证明: 对于一个一定弯曲情况的小曲面元, 曲面元上两个正交曲线弧线元的曲率之和 $(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})$ 为一定值. 如果液体表面为球面, 则 $R_1 = R_2 = R$ 为球面半径, 由拉普拉斯公式可知这种情况下的附加压强公式为

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \tag{6.1.9}$$

对于液体表面为凸球面的情况,液面内侧压强 p_B 和外侧压强 p_A 的关系为

$$p_B = p_A + \frac{2\sigma}{R} \tag{6.1.10}$$

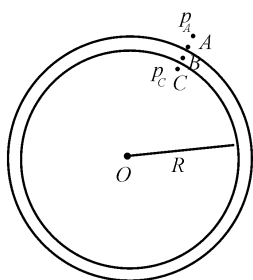


图 6.8

对于液体表面为凹球面的情况,液面内侧压强 p_B 与外侧压强 p_A 的关系为

$$p_B = p_A - \frac{2\sigma}{R} \tag{6.1.11}$$

对于一个球形液膜(见图6.8),如肥皂泡,有内、外两个球面液面.若液膜很薄,则两球面液面半径均可视为 R ,其外液面外侧 A 点压强为 p_A ,内液面外侧 C 点压强为 p_C ,液膜表面张力系数为 σ .那么,很容易求得泡内、外压强差为

$$p_C - p_A = \frac{4\sigma}{R} \tag{6.1.12}$$

上面是关于液体与气体接触处出现的表面层情况的讨论.液体与固体接触处还会出现一个附着层,下面就附着层的情况作一简要讨论.在观察液体与固体相互接触时你会发现这样一种现象:一滴水银滴在玻璃上,水银滴收缩成近似小球珠,在玻璃板上滚来滚去,一点也不附着玻璃板;而把一滴水滴在玻璃板上,它会扩展摊成一片而附着在玻璃板上.前者,我们称为水银不润湿玻璃,后者,称为水能润湿玻璃.一种液体接触一种固体,总会发生润湿和不润湿两种情况中的一种.水银不能润湿玻璃,但却能润湿锌板、钢板或铁板,水能润湿玻璃,却不能润湿石蜡.一种液体能否润湿一种固体,决定于这种液体分子同这种固体分子之间引力与液体分子之间的引力究竟哪个大.前者大,则润湿;后者大,则不润湿.为什么?因为在液体与固体接触面处液体有一个厚度为液体分子作用半径 s 的附着层(见图 6.9),附着层内的液体分子 A 的分子作用球内既有液体也有固体,因而分子 A 既受分子作用球内的液体分子作用,也受分子作用球内的固体分子作用,附着层之外的液体分子不会受固体的影响.附着层内液体分子受固体分子的吸引力称为附着力,而附着层内的液体分子受液体分子的吸引力称为内聚力.当附着层内的液体分子所受的内聚力大于附着力时,附着层内的液体分子将受一

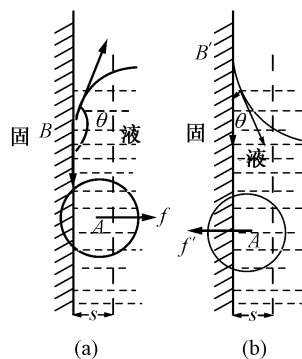


图 6.9

总的指向液体内部的合力 f (见图 6.9(a)); 反之, 当附着层液体分子所受附着力大于内聚力时, 附着层内的液体分子将受一垂直附着层面而指向固体的合力 f (见图 6.9(b)). 对于内聚力大于附着力, 附着层内液体分子受有指向液体内部作用力 f 的情况, 附着层内的液体分子将会尽可能挤入液体内部, 从而使附着层尽可能收缩减小, 以致于导致如图 6.9(a) 所示的情况, 与固体面接触的附着层液面下降, 使液体自由表面成凸曲面. 对于附着力大于内聚力, 附着层内液体分子受有垂直附着层面且指向固体的合力 f 的情况, 液体内分子将会尽可能挤入附着层, 导致附着层尽可能扩展增大, 出现如图 6.9(b) 所示的情况, 附着层与固体接触处的液面上升, 使液体自由表面成凹曲面. 通常在固体、液体、气体接触处 (见图 6.9 中 B 和 B' 点) 作液体表面的切线和固体表面的切线, 两切线间通过液体内部的夹角 θ 称为接触角, 液体不润湿固体时, 其接触角为钝角 (见图 6.9(a)), 液体润湿固体时, 其接触角为锐角. 固、液、气体接触处形成的接触角大小, 完全由液体和固体本身的性质决定, 接触角 θ 越小, 液体与固体越润湿, $\theta \rightarrow 0$ 称为完全润湿, $\theta \rightarrow \pi$ 称为完全不润湿.

当一根极细的管子插入一种液体后, 若管壁能被液体润湿, 则管子内液面成凹曲面, 且管内液面比管外液面升高 (见图 6.10(a)); 反之, 若管壁不能被液体润湿, 则管内液面成凸曲面, 且管内液面比管外液面降低 (见图 6.10(b)). 这种现象称为毛细现象. 如果发生毛细现象的毛细管的内半径为 r , 液体外面的大气压强为 p_0 , 对管壁润湿的液体在管内的凹液面曲率半径为 R , 液体的表面张力系数为 σ , 则由 (6.1.11) 式可得管内液面内侧 A 点压强为

$$p_A = p_0 - \frac{2\sigma}{R}$$

则毛细管内润湿管壁液体液面的上升高度 h 显然满足关系

$$p_c - p_A = \rho gh = p_0 - \left[p_0 - \frac{2\sigma}{R} \right] = \frac{2\sigma}{R}$$

或

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$$

这里 ρ 为液体密度, 注意 $r = R \cos \theta$, θ 为液体和管壁接触角, 则上式上升高度 h 为

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (6.1.13)$$

对于不润湿管壁的液体在毛细管内液面下降高度 h 用同样的方法可证明为

$$h = - \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (6.1.14)$$

这里应注意接触角 θ 为钝角. 由(6.1.13)和(6.1.14)式可以看出,毛细管内液面上升和下降高度与液体表面张力系数成正比,与毛细管内径 r 成反比,毛细管内径越细,毛细现象越显著.

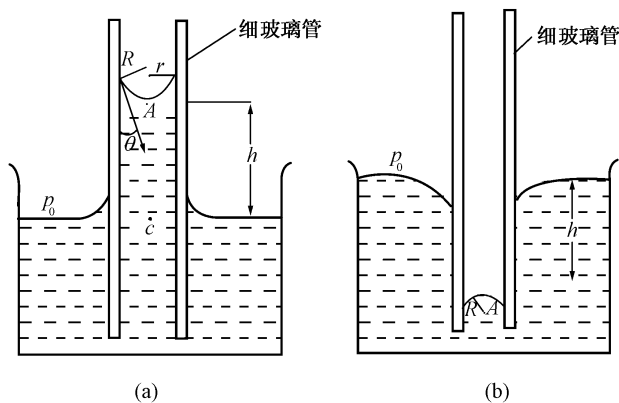


图 6.10

6.2 单元系一级相变特征与复相平衡

6.2.1 相与相变

一个系统如果仅由一种化学成分的物质组成,这种系统称为单元系.譬如,一个由纯净水组成的系统、一个由纯净的水和纯净的冰组成的系统、某种纯金属系统或一个纯氧气系统,都是单元系统.由两种或两种以上化学成分的物质组成的混杂物系统,例如水与酒精的混合液体、合金、空气等,称为多元系.系统中物理性质均匀,且有明确分界面与其他部分隔离开来的部分称为相.在冰和水组成的系统中,冰是一个相,水也是一个相,这是二相系统.由于冰和水是同一种化学成分物质,所以,这是个单元二相系统.由冰、水、水蒸气组成的系统就是单元三相系统.物理性质均匀的空气、合金和溶有酒精的水都是多元单相系.对于固体^①,不同的分子(粒子)周期性分布结构,或者说不同的点阵结构,对应不同的物理性质.因此,同一种化学成分的物质,可以有多种不同的相.例如,金刚石和石墨是碳的两个不同固相; α 铁 β 铁 γ 铁和 δ 铁是铁的四个固相;冰有七个固相.

不同相之间的相互转变称为相变.相变是自然界十分普遍的一种物理过程,最常见和最熟悉的相变是物质的气、液、固三态之间的转变.一定压强下,物质的相变通常是由温度的变化引起的.众所周知,在一大气压下,冰在 0°C 时溶解为水,水在 100°C 时沸腾而变为水蒸气.在一定压强下,相变总是在一定温度下发生的.

^① 在相变讨论中,除有特别说明外,提到的固体均指晶体.

实际上,相变是组成宏观物体的分子(或粒子)的微观分布结构的一种变化.在一定压强下,当温度充分低时,组成物体的分子(或粒子)热运动很弱,分子间的作用力起着支配作用,这种情况下,一般物体处于其分子(粒子)在空间周期性规则有序排列的固态状态.随着温度的升高,分子热运动增强,分子热运动平均能量 kT 增大.当分子热运动平均能量 kT 足以和束缚分子的相互作用能相当时,固体分子分布的有序结构就会被破坏,由固态转变到液态的相变就会发生.一定压强下由固态变为液态时的温度叫熔点.随着温度继续升高,当分子平均热运动能量 kT 足以和束缚液体分子的相互作用能相当时,由液态转变到气态的相变将会发生,物体将从分子分布较无序(短程有序而长程无序)的液态转变成分子热运动分布完全无序的气态,此时的温度称为沸点.

6.2.2 单元系一级相变的普遍特征

对于单元系固、液、气三相的相互转变来说,由于相变时固、液、气三相单位质量的体积(称为比容)不同,所以相变时体积要发生变化.譬如,水在 1atm,在沸点 373.15K 下由液相变成气相时,水的比容为 $1.04346 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$,而水蒸气的比容为 $1.6730 \text{ m}^3/\text{kg}$,相变中体积发生明显变化.一般气相比容总是大于液相比容,所以由液相变为气体,其体积变大,由气相转变为液相,体积变小.在固相转变为液相时,对大多数物质来说,体积要增大,但有少数物质,如水、铋、灰铸铁等,由固相变为液相时,体积反而缩小.铅字印刷中所用的铅字在铸造时就在铅中加入些铋、铋金属,利用其凝固时体积膨胀的性质,以保证字形细微部分的清晰.

单元系固、液、气三相在发生相变时的另一重要特征,是要吸收或放出大量热量,这种热量称为相变潜热.物质由固相转变为液相的过程称为熔解,反过来,从液相转变为固相的过程称为凝固或结晶.熔解过程中固体要吸收热量,使其分子(粒子)热运动能量增大至能破坏点阵结构所需的能量,所以熔解过程系统要吸收热量.单位质量的物质从固态转变为温度相同的液态所需吸收的热量,称为该物质的熔解热.物质从液态结晶为固态的过程中,系统要放热,其释放的热量等于在熔解过程中它所吸收的热量.物质由液相转变为气相的过程称为汽化,其反过程,由气相转变为液相的过程称为凝结.物质在汽化过程中,液体分子要克服表面层分子引力做功消耗能量,所以汽化过程系统要吸收热量.单位质量的物质从液态转变为同温度的气态所需要吸收的热量称为汽化热.物质从气态凝结为液态的过程中,系统要放热,其释放的热量等于在汽化过程中它所吸收的热量.

总之,单元系固、液、气三相的相互转变过程中具有两个普遍的特征:相变时系统体积要发生变化,并伴有相变潜热的发生.实际上,不仅固、液、气三相转变过程有此两特征,在几个固相的物质中,固相之间的转变过程中也具有这两个特征.凡具有这两个特征的相变通常都称为一级相变.表 6.4 和表 6.5 分别给出了一些物

质在一个大气压下的摩尔溶解热和熔点与摩尔汽化热和沸点。

表 6.4

物 质	摩尔溶解热 $/(J/mol)$	熔点 $/K$
钠 Na	2550	370.7
钾 K	2300	336.1
铷 Rb	2180	312
铜 Cu	11300	1356
银 Ag	11300	1235
锌 Zn	7500	692.5
镉 Cd	6300	594.0
铊 Tl	6150	563
汞 Hg	2340	234.1
氖 Ne	335	24.5
氩 Ar	1120	83.8
氪 Kr	1630	116

表 6.5

物 质	摩尔汽化热 $/(10^3 J/mol)$	沸点 $/K$
氖 Ne	1.740	27.2
氩 Ar	6.531	87.3
氟 F_2	6.540	85.0
氯 Cl_2	20.42	239
氯化氢 HCl	16.16	188
氮 N_2	5.569	77.3
氧 O_2	6.825	90.2
水 H_2O	40.68	373.15
二氧化硫 SO_2	24.54	263
氨 NH_3	23.36	240
甲烷 CH_4	8.166	112
四氟化碳 CF_4	12.60	145
乙烷 C_2H_6	14.72	185
钠 Na	91.28	1156
汞 Hg	59.03	630
锌 Zn	116.1	1180
铅 Pb	192.6	1887

6.2.3 复相平衡与相平衡条件

单元系固、液、气三相之间除了可以相互转变之外,在一定条件下它们之中的二相,甚至三相还可以平衡共存. 譬如,在一个大气压下,在 $0^\circ C$ 时,冰和水可以两

相平衡共存. 一个大气压下温度 0°C 是冰的熔点, 即冰开始熔化转变为水的温度, 同时这温度也是水开始结冰的冰点温度, 即这是冰、水二相开始相变的相变温度, 但同时它也是冰、水二相平衡共存的温度. 在一个大气压下, 如果温度比熔点 0°C 高一点, 就只发生单向地使固态冰完全转变为液态水的相变, 而如果温度比熔点 0°C 低一点, 就只发生单向地使液态水完全转变为固态冰的相变, 就不会再出现两相平衡共存的稳定状态了. 总之, 相变温度就是两相平衡共存温度, 两相平衡共存温度也是两相开始相互转变的相变温度. 对于一定物质系统来说, 显然两相平衡共存状态是在一定条件下才能发生的. 下面就来讨论单元系二相平衡的条件.

考虑一个单元两相系统, 譬如某种物质的固、液两相平衡共存系统或气、液两相平衡共存系统. 若用脚标 1 和 2 表示系统中的 1 相和 2 相, 用 ν_1, ν_2 和 ν 分别表示系统中 1 相, 2 相和系统总的摩尔数, 用 s_1, u_1, v_1 分别表示 1 相一个摩尔的熵、内能和体积, s_2, u_2, v_2 分别为 2 相一个摩尔的熵、内能和体积. 假定 1, 2 两相平衡共存系统是一个不受外界影响的孤立系统, 那么当系统内发生任何虚拟变化时, 系统总内能 U 、总体积 V 和总的摩尔数 ν 应是守恒的, 即

$$\left. \begin{aligned} U &= \nu_1 u_1 + \nu_2 u_2 = \text{恒量} \\ V &= \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 = \text{恒量} \\ \nu &= \nu_1 + \nu_2 = \text{恒量} \end{aligned} \right\} \quad (6.2.1)$$

对于系统内发生的虚拟变动, 两相物理量的改变量应满足如下关系:

$$\left. \begin{aligned} \delta U &= \nu_1 \delta u_1 + \nu_1 \delta u_1 + \nu_2 \delta u_2 + \nu_2 \delta u_2 = 0 \\ \delta V &= \nu_1 \delta v_1 + \nu_1 \delta v_1 + \nu_2 \delta v_2 + \nu_2 \delta v_2 = 0 \\ \delta \nu &= \delta \nu_1 + \delta \nu_2 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (6.2.2)$$

两相平衡共存的孤立系统的熵为

$$S = \nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 \quad (6.2.2')$$

由于系统处于平衡状态, 所以系统的熵达到最大值, 故对系统的虚拟变动, 系统平衡态条件要求 $\delta S = 0$, 即

$$\nu_1 \delta s_1 + \nu_1 \delta s_1 + \nu_2 \delta s_2 + \nu_2 \delta s_2 = 0 \quad (6.2.3)$$

利用热力学基本方程

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{1}{T} p dv$$

方程(6.2.3)式可以改写为

$$s_1 \delta v_1 + s_2 \delta v_2 + \frac{v_1}{T_1} (\delta u_1 + p_1 \delta v_1) + \frac{v_2}{T_2} (\delta u_2 + p_2 \delta v_2) = 0$$

如果把方程(6.2.2)关系代入上式并加以整理,可得出如下方程:

$$\left[s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - \frac{p_2 (v_1 - v_2)}{T_2} \right] \delta v_1 + v_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_1 + v_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta v_1 = 0 \quad (6.2.4)$$

由于对任意 δv_1 , δu_1 和 δv_1 的取值都要求(6.2.4)式成立,则必须要求

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} &= 0 \\ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} &= 0 \\ s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - \frac{p_2 (v_1 - v_2)}{T_2} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6.2.5)$$

若定义量

$$\mu = u - Ts + pv \quad (6.2.6)$$

为化学势,则(6.2.5)式可写成

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_2 && \text{(热平衡条件)} \\ p_1 &= p_2 && \text{(力学平衡条件)} \\ \mu_1 &= \mu_2 && \text{(相平衡条件)} \end{aligned} \right\} \quad (6.2.7)$$

(6.2.7)式就是单元两相系统达到平衡状态时所必须满足的条件,即两相系统要达到平衡态,两相的温度、压强和化学势必须同时相等.这是复相系达到平衡态所满足的三个平衡条件,前两个平衡条件是大家熟悉的热平衡条件和力学平衡条件,而第三个平衡条件是针对复相系的相平衡出现的平衡条件,称为相平衡条件.如果这三个平衡条件不满足,复相系将发生变化,并且总是朝着熵增加方向变化,即使 $\delta S > 0$ 变化.若热平衡条件不满足,即 $T_1 \neq T_2$,则系统将朝着 $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_1 > 0$ 方向变化,如果 $T_1 > T_2$,则 $\delta u_1 < 0$,即能量要从温度高的 1 相向温度低的 2 相传递使 1 相摩尔内能 u_1 减小.若热平衡条件满足 $T_1 = T_2$,而力学平衡条件不满足 $p_1 \neq p_2$,则系统将朝着 $(p_1 - p_2) \delta v_1 > 0$ 变化,如果 $p_1 > p_2$,则会发生 $\delta v_1 > 0$ 的变化,即压强大的相要膨胀,压强小的相将被压缩.若热学平衡条件和力学平衡条件都满足,只有相平衡条件未被满足,则系统将朝着 $-(\mu_1 - \mu_2) \delta v_1 > 0$ 的方向变

化,如果 $\mu_1 > \mu_2$, 则系统将朝着 $\delta v_1 < 0$ 的方向变化, 即物质将由化学势高的相向化学势低的相转移. 这也是 μ 被称为化学势的原因.

6.2.4 相图

在讨论单元复相平衡中我们引出了化学势 μ 这个物理量, μ 的定义为

$$\mu = u - Ts + pv$$

μ 是由摩尔内能 u , 摩尔熵 s , 摩尔体积 v , 温度 T 和压强 p 这些与状态相对应的量所组成的, 自然它也是态函数. 通常相变是在等温等压条件下进行的, 所以我们常用温度 T 和压强 p 作为状态参量研究相变问题. 以 T, p 作状态参量, 态函数 μ 是 T, p 的函数 $\mu = \mu(T, p)$. 当 1, 2 两相平衡共存时, 两相的化学势必相等, 即

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (6.2.8)$$

这就是说, 一个单元二相系要平衡共存不是在什么状态下都能实现的, 只有状态的温度 T 和压强 p 之间满足由(6.2.8)式给出一定函数关系

$$p = p(T) \quad \text{或} \quad T = T(p) \quad (6.2.8')$$

两相才能平衡共存. 譬如, 在一个大气压下, 冰、水两相只能在 0°C 才能平衡共存, 一个大气压下温度为其他值的状态, 冰、水两相是不能平衡共存的. (6.2.8') 式给出了两相平衡共存状态的 T, p 关系. 取 p, T 为直角坐标轴, 可在 $p-T$ 图上画出两相平衡共存状态的压强与温度关系曲线, 称之为相平衡曲线. 图 6.11 中的三条曲线是水的固、液、气三相中任意两相的相平衡曲线. 其中 OC 曲线是水的气、液两相的相平衡曲线, 称为水的汽化曲线. 汽化曲线上每一点都是水的一个

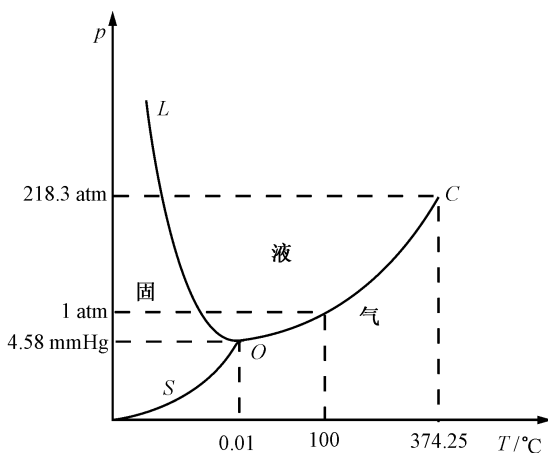


图 6.11

气液两相平衡共存状态, 整个汽化曲线就是气液两相平衡共存的区域. 前面我们已经讲过, 两相平衡共存状态的温度也是两相相互转变的相变温度, 气液两相平衡共存状态压强不变温度高一点, 液相全部转变为气相, 所以汽化曲线右方全部为气相; 气液两相平衡共存状态压强不变温度低一点, 气相全部转变为液相, 所以汽化曲线左方全部为液相, 汽化曲线 OC 也正是气液两相的分界线. 图 6.11 中的 OL 曲线是水的固液两相平衡曲线, 称为熔解曲线. 熔解曲线 OL 上的每一点都是一个固液两相平衡共存状态, 整个熔解曲线 OL 就是固液两相平衡共存区域. 熔解

曲线的右方全部为液相,熔解曲线的左方全部为固相,熔解曲线是固液两相的交界线. 图 6.11 中的 OS 曲线为水的气固两相平衡曲线,称为升华曲线. 升华曲线 OS 上的每一点都是一个气固两相平衡共存状态,整个升华曲线 OS 就是气固两相平衡共存的区域. 升华曲线 OS 右方全部为气相,升华曲线左方全部为固相,升华曲线 OS 是气固两相的分界线. 汽化曲线 OC 、熔解曲线 OL 和升华曲线 OS 三条曲线有一交点,这一点是水的气、液、固三相平衡共存状态,三相平衡共存状态只有唯一的一个,这个唯一的气、液、固三相平衡共存状态称为三相点. 对一定

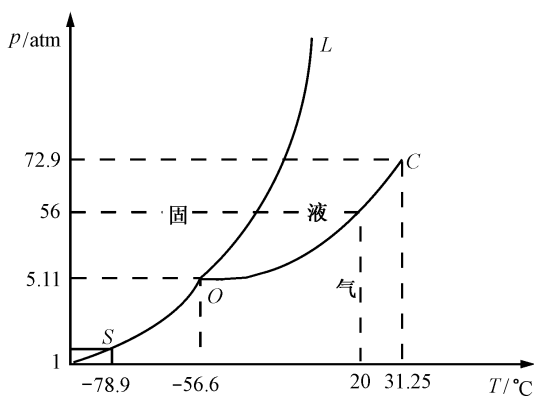


图 6.12

物质来说,它的三相点对应的温度和压强都是一定,水的三相点温度为 0.01°C (273.16K),其蒸气压为 4.581mmHg . 不同物质三相点的温度和蒸气压各不相同,表 6.6 给出了一些物质的三相点温度和压强值. 各种物质都类似上面水的讨论,可以在 $p-T$ 图上画出它的汽化、熔解和升华三条曲线. 除氦外,三条曲线都有一个三相点交点,只是不同物质 $p-T$ 图上的三条相平衡曲线的形状有些不同.

图 6.12 为 CO_2 的汽化、熔解、升华曲线 $p-T$ 图. 通过物质的汽化、熔解、升华曲线 $p-T$ 图,把物质气、液、固三相存在的区域清楚地反映了出来;在熔解曲线 OL 和汽化曲线 OC 之间是液相存在的区域;熔解曲线 OL 和升华曲线 OS 的左方是固相存在的区域;在汽化曲线 OC 和升华曲线 OS 右方是气相存在的区域. 同时,这种 $p-T$ 图也把两相平衡共存的区域以及三相平衡共存状态清楚表达了出来. 从这 $p-T$ 图上也可以看出任意两相相互转变的相变条件. 所以这种物质的汽化、熔解和升华曲线 $p-T$ 图在研究物质相变中非常重要,这种图称为相图或三相图.

表 6.6

物质	三相点温度 /K	三相点压强 /mmHg
水 H_2O	273.16	4.581
二氧化碳 CO_2	216.55	3880
二氧化硫 SO_2	197.68	1.256
氨 NH_3	195.40	45.57
氮 N_2	63.16	94
氧 O_2	54.36	1.14
氖 Ne	24.57	324
氢 H_2	13.81	52.8

为了说明相图的用途,我们再看看图 6.12 给出的 CO_2 相图. 从相图上可以看出, CO_2 的三相点的压强为 5.11 atm, 温度为 -56.6°C . 因此, 在 1 atm 下, CO_2 只能以固相和气相存在. 固相 CO_2 在低于 5.11 atm 下加热, 就不经液相而直接升华为 CO_2 气相, 故常压下的固态 CO_2 称为“干冰”. 只有在压强高于 5.11 atm 时, CO_2 才可能出现液相. 例如, 贮存于钢瓶中温度为 20°C , 压强为 56 atm 的 CO_2 , 是以液相和气相(饱和蒸气)平衡共存状态存在. 使用时, 把钢瓶阀门打开, 喷出的液态 CO_2 的压强由 56 atm 骤然降到 1 atm, 从相图上可以看出, 在这种压强下 CO_2 不可能处于液态, 只能是迅速汽化变为气态, 在这迅速汽化过程中, 会吸收大量的汽化热. 这样, 可以由于一部分 CO_2 的汽化导致另一部分 CO_2 冷却凝固成温度低达 -78°C 的“干冰”, 将其收集起来便可充当冷却剂使用.

6.2.5 克拉珀龙(Clapeyron)方程

按道理如果我们能从热力学理论中求出物质固、液、气三相的化学势函数, 即 $\mu_{\text{固}} = \mu_{\text{固}}(T, p)$, $\mu_{\text{液}} = \mu_{\text{液}}(T, p)$, $\mu_{\text{气}} = \mu_{\text{气}}(T, p)$, 则由相平衡条件即可从理论上分别给出汽化曲线、溶解曲线和升华曲线的曲线方程: $\mu_{\text{气}}(T, p) = \mu_{\text{液}}(T, p)$, $\mu_{\text{液}}(T, p) = \mu_{\text{固}}(T, p)$ 和 $\mu_{\text{气}}(T, p) = \mu_{\text{固}}(T, p)$. 但实际上, 热力学理论还不能给出物质固、液、气相的化学势的函数表达式, 所以相图上的三条相平衡曲线只能由实验测定出来. 不过根据热力学理论可以求出相平衡曲线的斜率.

设 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ 为两相平衡曲线(即汽化、溶解和升华曲线中的任一条曲线)上非常邻近的两点, 在这两点上的每一点两相的化学势都相等, 即

$$\begin{aligned}\mu_1(T, p) &= \mu_2(T, p) \\ \mu_1(T + dT, p + dp) &= \mu_2(T + dT, p + dp)\end{aligned}$$

将上两式中下式与上式相减, 可得

$$\begin{aligned}d\mu_1 &= \mu_1(T + dT, p + dp) - \mu_1(T, p) \\ &= \mu_2(T + dT, p + dp) - \mu_2(T, p) \\ &= d\mu_2\end{aligned}\tag{6.2.9}$$

此式表明, 沿相平衡曲线由状态 (T, p) 变到状态 $(T + dT, p + dp)$ 时, 两相化学势的变化量相等. 由化学势的定义 $\mu = u - Ts + pv$ 可知 μ 的全微分为

$$d\mu = du - Tds - sdT + pdv + vdp$$

将热力学基本方程 $Tds = du + pdv$ 代入上式, 可得

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (6.2.10)$$

将(6.2.10)式代入(6.2.9)式,得

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

或

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (6.2.11)$$

由于 1,2 两相之间的相变都是在相变温度 T 一定(即等温)下进行的,所以摩尔物质从 1 相转变为 2 相过程中吸收的潜热 $L = T(s_2 - s_1)$,故(6.2.11)式可写成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{T(s_2 - s_1)}{T(v_2 - v_1)} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \quad (6.2.12)$$

方程(6.2.12)称为克拉珀龙方程,它给出两相平衡曲线的斜率与摩尔潜热 L ,相变温度 T 和相变物质摩尔体积之差($v_2 - v_1$)之间的关系.在液体汽化时汽化热 L 为正,液相摩尔体积 v_1 总是小于气相摩尔体积 v_2 ,即($v_2 - v_1$) >0 ,所以汽化曲线的斜率恒大于零,这从图 6.11 和图 6.12 中的 OC 曲线中是可以看到的.由于液体汽化时的气体压强就是相变温度对应的饱和蒸气压,所以克拉珀龙方程也说明,液体的饱和蒸气压总是随温度的升高而增大.对于熔解曲线的斜率就不一定是恒大于零了,从图 6.11 中水的熔解曲线 OL 看其斜率是负的,而图 6.12 中 CO_2 的熔解曲线 OL 的斜率是正的.这是由于水由固相转变为液相时是吸收热量的,潜热 $L > 0$,但水由固相冰转变为液相水时体积反而收缩,摩尔体积变小,即($v_2 - v_1$) < 0 ,所以造成水的熔解曲线 OL 的斜率 $\frac{dp}{dT} < 0$.而对 CO_2 和大多数物质来说,由固相转变为液相过程中体积膨胀,即($v_2 - v_1$) > 0 ,所以 CO_2 和大多数物质的熔解曲线斜率是正的.

6.3 气液相变与临界点

6.3.1 蒸发与沸腾

上一节我们已提到,物质从液相转为为气相的过程称为汽化,其反过程,即由气相转变为液相的过程称为凝结.液体的汽化有两种不同的方式:蒸发和沸腾.下面我们先讨论蒸发这种液体汽化的形式.

蒸发是发生在液体表面的汽化过程,不论在任何温度下这种汽化过程都在进行.从微观上看,蒸发就是液体分子从液面上跑出的过程.因为分子从液面跑出

时,要在经过表面层中克服液体分子的引力做功,所以能跑出来的只是那些热运动动能比较大的液体分子.这样,如果不对液体加热从外界补充能量,蒸发的结果将使留在液体中的分子的平均热运动动能变小,从而使液体变冷.夏天身上沾水后会感到凉快就是这个缘故.另外液面上的蒸气分子还会不断通过液面返回液体中去,凝结成液体.因此,液体实际蒸发的数量是上述两种相反过程中从液面跑出去分子与蒸气通过液面进入液体的分子数目之差.对于液面敞开的一定液体来说,影响液体蒸发的因素主要有:(1)液面大小.由于蒸发过程通过液面进行,显然液面越大,蒸发越快.摊开的湿衣服比团在一起的湿衣服干得快,就是这个原因.(2)温度高低.温度越高,液体分子热运动的平均动能越大,能够跑出液面的分子数就越多,因而蒸发也就越快.太阳晒或火烤的湿衣服容易干,就是根据这个道理.(3)通风好坏.液面上通风好,促使从液面跑出来的分子更快向外扩散,减少它们重返回液体的机会,因而蒸发就快.

液面敞开的液体蒸发,由于蒸发出的蒸气分子向远处扩散,返回液体的分子数总是小于跑出液面的分子数,因此液体不断蒸发,直至液体全部转变为蒸气,蒸发过程才停止.在密闭容器里的液体蒸发情况就不同了.随着蒸发的进行,容器内蒸气密度不断增大,因而返回液体的分子数也不断增多,直到单位时间内跑出液体的分子数等于单位时间内返回液体的分子数时,宏观上蒸发现象就停止了.这种与液体保持动态平衡的蒸气称为饱和蒸气,它的压强称为饱和蒸气压.饱和蒸气压的大小主要与三个因素有关:(1)与液体本身的性质有关.越容易蒸发的液体饱和蒸气压越大.如 20°C 的乙醚的饱和蒸气压为 437mmHg , 20°C 的酒精饱和蒸气压为 44.5mmHg , 20°C 的水的饱和蒸气压为 17.5mmHg .(2)饱和蒸气压与温度有关.温度越高,饱和蒸气压越大.这很容易理解,温度越高,具有足够速度(动能)能跑出液面的分子数就越多,因此,与液体保持动态平衡的饱和蒸气的密度也越大,饱和蒸气压自然也越大.(3)饱和蒸气压与液面的形状有关.由图 6.13(a)可以看出,在凹液面情况下,分子逸出液面所需做的功比平液面时大,因要多克服图中画斜线部分液体分子的引力而做功.因此,单位时间逸出凹液面的分子数比平液面少,从而使饱和蒸气压比平液面时小.同理,分子逸出凸液面所需做的功要比平液面时小,因不必克服图 6.13(b)中画斜线部分液体分子引力而做功,从而使凸面上方饱和蒸气压比平液面时大.由于分子间引力有效作用距离很短(10^{-9}m 量级),所以弯曲液面与平液面上方饱和蒸气压之间的差异,只有当气液分界面曲率半径很小时,如形成微小液滴时,才会显示出来.需要指出,对于一定液体在一定温度下,单位时间内液面上方蒸气分子返回液体的分子数,只决定于蒸气的密度,因此,当两相达到平衡时,蒸气的密度具有恒定值,这就使得饱和蒸气压与蒸气所占的体积无关,也和这体积中有无其他气体无关.

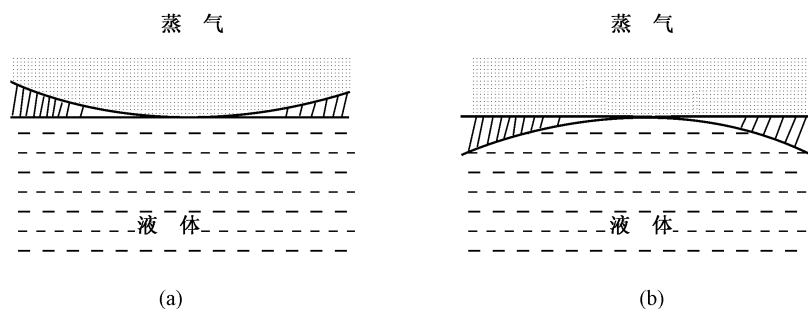


图 6.13

在蒸气凝结的初期阶段,由于形成的液滴很小,而且饱和蒸气压与凸液面弯曲程度有关,所以可能出现液滴液面外面的蒸气压超过平液面饱和蒸气压好几倍大也不凝结,这称为**过饱和现象**,这时的蒸气压称为**过饱和蒸气压**.在通常的饱和蒸气中凝结很容易发生,不会出现太明显的过饱和现象,这是由于饱和蒸气中充满了尘埃和杂质小微粒,它们起着**凝结核**的作用.当这些微粒表面上凝上一层液体后,便形成半径相当大的液滴,蒸气压只需超过饱和蒸气压 1%,液滴便可形成.另外,在过饱和蒸气中如果有些带电粒子,这些带电粒子也能很好的起到凝结核的作用,因为静电引力会使蒸气分子聚集到带电粒子周围形成液滴.核物理中所用的云雾室就是根据这一原理设计的.人工降雨中把碘化银粉末撒到云层中使碘化银粉末颗粒起凝结核作用,以形成雨滴,也是基于这种道理.

沸腾是在一定压强和温度下,整个液体内部发生的剧烈汽化过程.在一定压强下,加热液体到某一温度时,液体内部和器壁上涌现出大量的气泡,整个液体上下翻滚剧烈汽化,这就是沸腾.沸腾时的温度称为**沸点**.沸点与液面上的压强有关,压强越大沸点越高.沸点还与液体本身的性质有关,相同压强下不同液体的沸点不同.一定压强下的一定液体的沸点是一定的.例如,在一个大气压下水的沸点是 100°C .沸腾时由于汽化的剧烈进行,外界供给的热量全部用于液体的汽化上,所以沸腾过程中温度保持不变,直至液体全部变成气体为止.下面我们来讨论沸腾形成的过程与产生的条件.一般液体的内部和器壁上有很多很小的气泡,气泡内有气体也有蒸气.由于液体的不断蒸发,小气泡内的蒸气总是处于饱和状态,因此气泡内的压强为气体压强和蒸气的饱和蒸气压 p_0 之和.当液体被加热升温时,小气泡内的饱和蒸气压 p_0 不断增大,气泡为维持平衡只有膨胀增大其体积 V 来维持,只要小气泡内的饱和蒸气压 p_0 小于外界压强,这还是维持气泡的平衡的.因为气泡的压强为 $p_0 + \frac{\nu RT}{V}$,这里 ν 为气泡内气体的摩尔数, V 为气泡体积, p_0 为气泡内饱和蒸气压.设小气泡半径为 r ,液体表面张力系数为 σ ,则气泡

在平衡时,气泡外的外界压强 p 与气泡内压强 $p_0 + \frac{\nu RT}{V}$ 之差应等于表面张力引起的附加压强 $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$, 即

$$\left(p_0 + \frac{\nu RT}{V} \right) - p = \frac{2\sigma}{r}$$

由于 $r = \left[\frac{3}{4\pi} V \right]^{1/3}$, 所以 $\frac{2\sigma}{r} = \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/3} \frac{2\sigma}{V^{1/3}} = \frac{\beta}{V^{1/3}}$. 将此结果代入上式并稍加整理可得

$$p + \frac{\beta}{V^{1/3}} = p_0 + \frac{\nu RT}{V}$$

由此式可以看出,当温度升高饱和蒸气压 p_0 增大时,通过气泡体积 V 的增大,还是可以达到新的平衡的,因为 V 增大时,方程等号右边第二项比等号左边第二项减小得快. 但是当饱和蒸气压随温度升高而增大到和外界压强相等时,即 $p_0 = p$ 时,从上式可以看出,气泡的平衡关系就无法靠气泡体积膨胀来维持了. 这时气泡将会骤然急剧胀大,气泡所受浮力也迅速增大挣脱器壁和液体内杂质微粒的吸力而从液体中涌现出来. 这时汽化不是只在液面上进行,而是在液体内部涌现出的大量急剧膨胀的气泡内急剧汽化. 由于这些气泡的迅速膨胀,大大地增加了气液分界面,使汽化过程在整个液体内部都在进行. 同时这大量急剧膨胀的气泡在浮力作用下迅速上升,到液面后破裂放出蒸气,使整个液体上下翻滚,这就是出现的沸腾现象. 由以上讨论可知,液体沸腾的条件是:饱和蒸气压等于外界压强. 而液体的沸点是饱和蒸气压等于外界压强的温度,所以液体的沸点随外界压强增大而升高.

对于密封容器内的液体加热,由于液面上方除空气外还有饱和蒸气,因此外界压强总大于饱和蒸气压,所以液体不能发生沸腾现象,同时液体温度也不会保持恒定,而是不断升高. 从上面液体沸腾的讨论中可以看到,液体内部和器壁上的小气泡起着汽化核的作用,它使液体在其周围汽化. 久经煮沸的液体,因缺乏小气泡,即缺乏汽化核,可以加热到沸点以上液体还不沸腾,这种液体称为**过热液体**. 过热液体虽然缺乏小气泡,但由于涨落,有些液体分子会具有足够的能量可以彼此推开而形成极小的气泡. 这种线度只有分子间距数倍的极小气泡内饱和蒸气压极小,当过热液体继续加热升温,温度大大高于沸点时,极小气泡内饱和蒸气压就能超过外界压强,从而使极小气泡胀大,同时饱和蒸气压也迅速增大,气泡极快膨胀,甚至发生爆炸而打碎容器. 这种现象称为**暴沸**. 为了避免暴沸,锅炉中的水在加热前,要加进一些溶有空气的新水或放进一些附有空气的陶瓷碎块. 带电粒子通过过热液体时,会在其路过的轨迹附近产生一些汽化核,因而形成小气泡,从而可以显示出带电粒子运动的轨迹. 基本粒子研究中用的气泡室就是根据这个道理制成的.

最后需要指出,蒸发与沸腾只不过是液体汽化的两种不同方式,它们的相变机

构没有本质区别,都是在气液分界面处以蒸发的形式使物质从液相转变为气相.

6.3.2 饱和蒸气压方程和沸点与压强的关系

饱和蒸气压与温度的依赖关系称为蒸气压方程.在上节相图讨论中,我们讲过气液两相平衡共存状态的压强与温度关系曲线,并把它称之为汽化曲线,曲线上一点的压强就是气液两相平衡共存状态下的气相压强.既然气液两相共存且平衡,这气体自然是饱和蒸气,气相压强也就是饱和蒸气压,因此,汽化曲线还可以表示饱和蒸气压与温度的关系.饱和蒸气压与温度关系由汽化曲线(见图 6.11 中的 OC 曲线)的斜率给出,即由克拉珀龙方程(6.2.12)表示为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_l)} \quad (6.3.1)$$

这里 p 为饱和蒸气压, T 为温度, L_v 为汽化热, v_g , v_l 分别为饱和蒸气与液体的比容(即单位质量的体积).如果饱和蒸气压较低,饱和蒸气视为理想气体,则 $v_g = \frac{RT}{p}$.液体的比容 v_l 一般远小于 v_g ,故 $v_g - v_l \approx v_g$,所以(6.3.1)式可改写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v p}{RT^2} \quad (6.3.2)$$

一般液体的汽化热 L_v 是随温度变化的.表 6.7 给出了水在不同温度下的汽化热.从表 6.7 可以看出,液体汽化热 L_v 一般随温度的升高而减小,且在温度变化范围不大时, L_v 可近似视为常数.设温度变化范围不大, L_v 近似视为常数,可对(6.3.2)式积分,则得

$$\ln p = -\frac{L_v}{RT} + C \quad (6.3.3)$$

或

$$p = p_0 e^{\left[-\frac{L_v}{RT}\right]} \quad (6.3.4)$$

p_0 为一常数,这是一个温度变化范围不大的蒸气压近似方程,它表明饱和蒸气压是随温度升高而增大的,这也正和前面关于影响饱和蒸气压主要因素讨论中所得的结论相一致.当温度变化范围不能视为不大时,一般可近似把汽化热 L_v 视为与温度 T 成线性关系,即

$$L_v = L_0 + \alpha T$$

这里常数 $\alpha < 0$.将此线性关系代入(6.3.2)式积分可得

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T \quad (6.3.5)$$

其中 A, B, C 是与物质有关的常数, 可以由实验测出. 例如, 对于氦, 温度在 2.170K~ 4.899K 之间. $A = 3.442$, $B = 3.024$, $C = 2.208$, 饱和蒸气压方程为

$$\ln p = 3.442 - \frac{3.024}{T} + 2.208 \ln T$$

表 6.7

温度 /°C	0	20	40	50	60	80	100	150	200	250	300	370	374
汽化热 / (J/kg)	24.9	24.4	24	23.7	23.5	23	22.5	21.1	19.6	17	13.8	4.14	0

液体的沸点与液体物质本身的性质有关, 在一定外界压强下, 不同物质的沸点不同. 表 6.8 给出几种物质在一个大气压下的沸点. 对同一种物质来说, 沸点与外界压强有关. 因为沸腾时, 外界的压强就等于饱和蒸气压, 对应的温度就是沸点, 所以, 表示气液平衡共存状态的压强(饱和蒸气压)与温度关系的汽化曲线也能表示出沸点与外界压强的关系. 自然, 汽化曲线的斜率方程——克拉珀龙方程, 也适用于求压强 p 相对沸点 T 的导数, 即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_l)}$$

或

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_g - v_l)}{L_v} \quad (6.3.6)$$

$\frac{dT}{dp}$ 为每增加单位压强导致的沸点增量. 对于水来说, 在 1 atm 和沸点 $T = 373.15\text{K}$, 水蒸气比容 $v_g = 1.6730\text{m}^3/\text{kg}$, 水的比容 $v_l = 1.04346 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{kg}$, 汽化热 $L_v = 2.2558 \times 10^6\text{J/kg}$. 将这些数据代入(6.3.6)式得

$$\frac{dT}{dp} = 28.02\text{K/atm}$$

这就是说, 当压强增加 1 atm, 水的沸点升高 28.02K. 实验测得的 $\frac{dT}{dp} = 28.09\text{K/atm}$. 理论与实验结果是相符的.

表 6.8

物质	氢	氫	氮	氧	氨	乙醚	酒精	水	汞	锌	铅	铝	铜	锡	金	铁
沸点/ ℃	-269.93	-252.7	-195.8	-182.91	-33.4	34.6	73.3	100	356.57	908	1750	2450	2580	2600	2700	2900

6.3.3 临界点

我们再来回顾一下如图 6.14 所示的单元系相图. 图中 O 为某种单元系物质

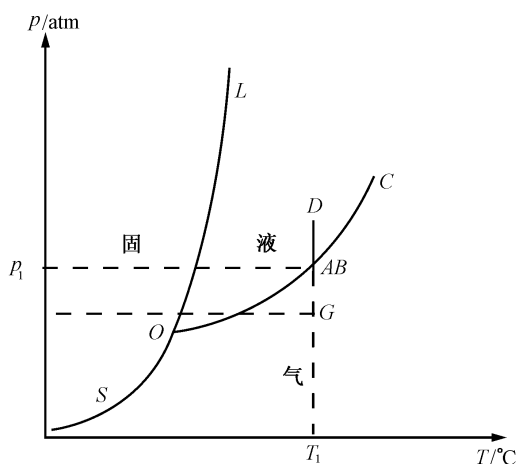


图 6.14

(如 CO_2) 的三相点, OC 为汽化曲线, OL 为熔解曲线, OS 为升华曲线. 其中熔解曲线的下端为三相点 O , 上端向上延伸有没有终止点? 人们为了搞清楚这个问题, 在很大压强范围和温度范围进行了实验研究, 即使将压强加大到十万个大气压也没发现熔解曲线上端的终止点. 从理论研究结果看, OL 熔解曲线将会向无穷远伸长, 或与其他相界线相交, 形成新的三相点. 而气化曲线 OC 下端也是起于三相点 O , 上端有没有终止点呢? 这个问题在 19 世纪使不少著名的物理学家困惑了近 50 年, 直到 1869 年才被英国物理学家安德鲁斯(Andrews)给出了明确的答案.

从图 6.14 所示的相图上可以看出, 使气体液化的方法有很多. 图 6.14 中处于状态 G 的气体可以在等压条件下通过降温的方法转变为液体, 也可以在等温条件下通过加压压缩的方法转变为液体, 当然也可以通过既降温又加压的方法转变为液体等等. 安德鲁斯采用等温压缩的方法研究了 CO_2 由气体转变为液体的相变.

他将一定量的 CO_2 充入汽缸, 汽缸连有压强计测量 CO_2 的压强. 为了使过程等温进行, 将汽缸置于恒温水槽内. 缓慢移动活塞以压缩 CO_2 气体, 记录过程中压强随体积的变化, 用 CO_2 的比容 v 代替体积 V , 并在 $p-v$ 图上给出等温过程曲线. 安德鲁斯取不同的温度值由低到高做了一系列等温压缩过程的实验, 得到如图 6.15 所示的一系列等温压缩曲线. 先来讨论温度为 T_1 的一条等温曲线过程. 从气体 CO_2 状态 G 开始等温压缩到状态 A 的过程都是处于气态的 CO_2 被等温压缩, 这段过程中压强随比容 v 的减小而增大, 与理想气体的等温线相似. 当 CO_2 气体被压缩到状态 A , 相应压强为 p_1 后, 发现 CO_2 开始液化. 活塞继续推移, 液态 CO_2 量不断增加而气态 CO_2 量不断减少, 并且发现汽缸中气态 CO_2 压强维持在状态 A

的压强 p_1 一直不变,这个过程直到 CO_2 全部液化的状态 B . 从全部液体的 CO_2 状态 B 继续加压,等温过程将沿液态 CO_2 等温压缩曲线 BD 进行. BD 线很陡几乎与纵轴平行,反映出液体不易压缩. 水平线段 AB 是 CO_2 气液两相等温等压转变的平衡共存区,相应于 CO_2 相图 6.14 中的 AB 状态,在 AB 区域 CO_2 的压强为饱和蒸气压, A 点为 CO_2 全部处于饱和蒸气状态, B 点为 CO_2 全部转变为液态时的状态,从 A 到 B 液态 CO_2 所占比例越来越大,直至 B 全部液化.

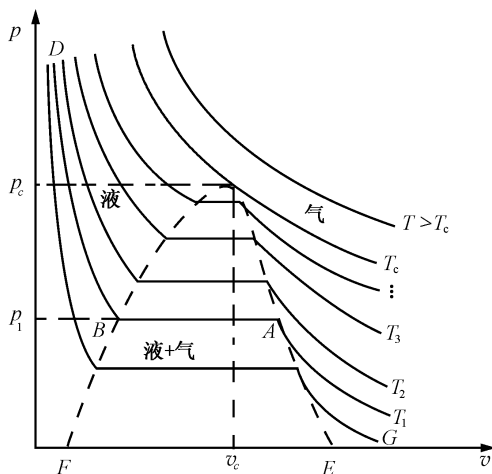


图 6.15

从图 6.15 中可以看到,不同温度的等温压缩曲线与上面所讲的温度为 T_1 的等温压缩曲线相似,不过由于温度越高,饱和蒸气压越大,因而图中气液共存的水平线段越往上移. 同时,随着温度的升高,液态的比容越接近气态的比容,因而水平线段越短,水平线段两端点越靠近. 当温度达到某一温度 T_c (对 CO_2 来说 $T_c = 31.25^\circ\text{C}$) 时,水平线段消失,气液共存区变成一个 C 点对应的状态. 安德鲁斯把 C 点称为**临界点**, C 点所对应的状态称为**临界状态**. 临界状态对应的温度 T_c 、压强 p_c 和比容 v_c 分别称为**临界温度**、**临界压强**和**临界比容**. 与临界温度对应的等温线称为**临界等温线**. 温度高于临界温度的等温曲线,不再出现水平线段,即不会再出现气液两相平衡共存状态,这时,无论多大的压强,也不能使气体发生液化. 在图 6.15 中,若将一系列等温线中的水平线段的端点连起来,如图 6.15 中虚线所示,则虚线下方区域为气液两相共存区,区域中的气相是饱和蒸气,虚线左侧与临界等温线左下侧的区域的每个态都是液态,其余区域中每个态都是气态.

一条在 $p-v$ 图上的等温压缩曲线,在图 6.14 所示的 $p-T$ 相图中,对应于一条铅直线. 如图 6.15 中温度为 T_1 的等温压缩曲线 $GABD$,在 $p-T$ 相图 6.14 中即对应为 $GABD$ 铅直线. 图 6.15 中虚线下方的气液两相共存的区域在 $p-T$ 相图中就对应汽化曲线. 汽化曲线的上端终点就是临界点 C . 高于临界温度的气体等温压缩曲线不会再出现气液两相共存状态,仅靠压缩不能使这种气体发生液化.

安德鲁斯通过对 CO_2 等温压缩实验发现了临界点及其对应的临界状态. 任何物质的气体都有它们自己的临界点及其对应临界状态. 从图 6.15 中可以看出,临界状态下的比容是液态的最大比容,临界压强是液体的最大饱和蒸气压,而临界温度是气体可以通过等温压缩的办法使其液化的最高温度. 表 6.9 给出了一些物质的临界参量. 在临界状态下气液两相的一切差别都消失了,气液两态的比容相同,

表面张力系数等于零,汽化热等于零,折射率也相同,因而气液分界面也消失了. 如果在一容积为 V 的玻璃管装入质量为 M 的乙醚,使 $\frac{V}{M}$ 的值恰好等于乙醚的临界比容 v_c ,把空气抽掉后封闭玻璃管口,然后对玻璃管缓慢均匀加热,使管内乙醚逐渐升温,当温度达到乙醚的临界温度时,清楚看到液面由原来的很分明,到逐渐模糊,最后就消失了(见图 6.16). 由于处于临界状态下的物质密度涨落很大,对光有强烈散射作用,所以用光照射它时,将会看到乳白色的散射光,这称为临界乳光现象.

表 6.9

物质	T_c / K	p_c / atm	$v_c / (10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kg})$	κ_c
水	647.4	218.3	3.07	4.40
乙醚	467	35.0	3.85	3.79
氨	405.5	111.3	4.26	4.12
氟里昂	384.7	39.6	1.80	3.66
氧	154.8	50.1	2.44	3.43
氮	126.2	33.5	3.22	3.42
二氧化碳	304.2	72.9	21.7	3.58
氢	33.3	12.80	32.26	3.19
氦	5.3	2.26	14.43	3.30

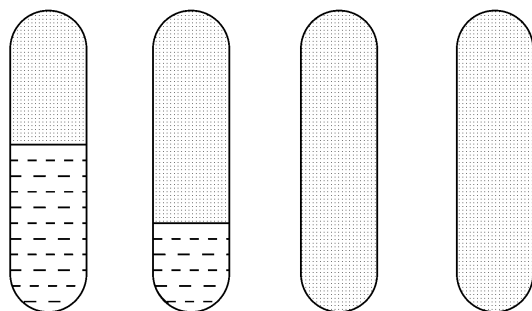


图 6.16

通过临界状态的讨论我们看到,在一定条件下,气液之间是没太大本质上的区别的,所以我们说在一定条件下液体是稠密的实际气体. 但固体与液体之间情况就不大相同了,由于固体点阵结构的对称性和液体的无序微观结构有明显的不同,如果溶解曲线的上端也有一个固液不分的终止点的话,那样就会出现对称与不对称共存的局面,这是不可能的. 既然气液之间在一定条件下没有大的本质区别,就

会有这样的问题,描述分子之间作用力不能忽略的实际气体的范德瓦耳斯方程,能否用来描述气液相变过程?下面我们就来讨论这个问题.

将范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

改写成

$$v^3 - \left[b + \frac{RT}{p} \right] v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (6.3.7)$$

(6.3.7)式是 v 的三次方程式,当温度 T 保持恒定时,它是范德瓦耳斯等温曲线方程,对于一个压强 p ,方程可以有三个 v 值解. 图 6.17(a)是由范德瓦耳斯等温方程(6.3.7)式画出的一组 CO_2 等温曲线. 将图 6.17 的范德瓦耳斯等温线图与图 6.15 实验等温线图相比较可以看出,范德瓦耳斯等温曲线中确实也有一条有拐点的临界等温线,而且温度高于临界温度 T_c 的等温线,两图给出的曲线是完全相似的. 为了比较两图中温度低于临界温度的等温线,我们在图 6.17(b)中单独画出一条温度为 T_1 ($T_1 < T_c$) 的范德瓦耳斯等温线,把这条等温线与图 6.15 中温度为 T_1 的实验等温线作比较可以看出,范德瓦耳斯等温线上处于气态的 AB 段和处于液态的 CD 段,也分别与实验等温线上处于气态的 GA 段和处于液态的 BD 段相一致. 这些情况都表明,范德瓦耳斯方程能在一定程度上描述气、液状态及气液之间的相变. 但范德瓦耳斯等温线与实验等温线也有明显区别,这区别突出表现在范德瓦耳斯等温线上没有了实验等温线上气、液两相共存饱和蒸气压保持不变的水平线段了,而代替实验等温线上这段水平线段的是 $BEGFC$ 弯曲线段. 范德瓦耳斯等温线上没有气液共存的水平线段,而以 $BEGFC$ 弯曲线段来代替表示气体以单相存在的方式连续地转变为液体的过程. 弯曲线段中 EGF 段中任一点斜率 $\left[\frac{dp}{dv} \right]_T$ 均为正,即 $\left[\frac{dp}{dv} \right]_T > 0$,这表示系统的压强增大,体积也增大. 温度一定,物体的体积只能愈压愈小,最多不变,决不能出现压强增大体积也增大和体积增大压强也跟着增大这种现象,这实际上是违背热力学稳定条件的. 试设想由于 $\left[\frac{dp}{dv} \right]_T > 0$,系统若受一压强增大的扰动,体积就增大膨胀一点,而体积的膨胀增大,又反过来使压强更大,体积再膨胀增大,……这样下去,一个微小扰动就能使系统越来越远地偏离原来状态,这是不可能的. 所以 EGF 过程的状态实际上是不能实现的,单相转变的 $BEGFC$ 过程也不可能. 所以相转变只能以双相共存的方式进行.

在图 6.17(b)中的 BE 段和 CF 段, $\left[\frac{dp}{dv} \right]_T < 0$,并不违背热力学稳定条件,它

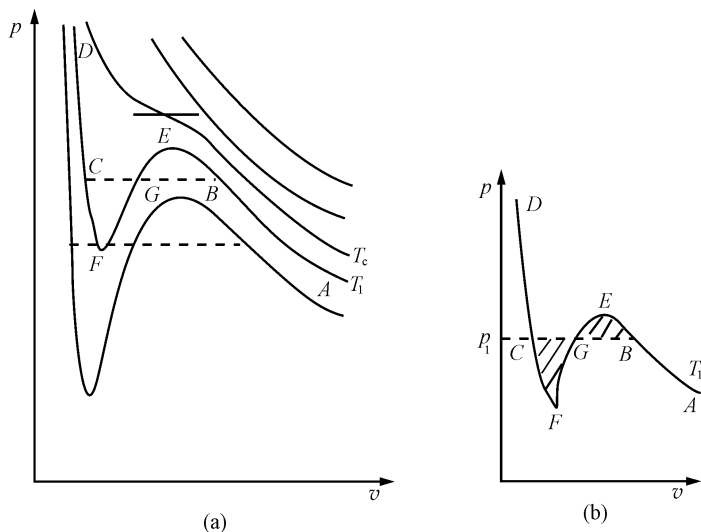


图 6.17

们是可能实现的. 以水平的 BC 虚线代表与 $BEGFC$ 弯曲线段相对应的实验等温线上的水平线段的话, B 点的压强 p_1 即为温度为 T_1 的饱和蒸气压, 而 BE 段上状态的压强超过了饱和蒸气压仍处于气态, 所以 BE 段相当于缺乏凝结核的过饱和蒸气状态, 而 CF 段相当于缺乏汽化核的过热液体. 过饱和蒸气和过热液体都是亚稳态, 若遇较大扰动, 会立即转变到更稳定的气液两相共存的 BC 线上. 所以范德瓦耳斯方程不仅能说明临界点的存在, 以及两相共存区之外的 AB 气态状态 and CD 液态状态, 同时, 还指出了气液相变中可能出现的亚稳态的存在.

根据热力学第二定律, 可求得范德瓦耳斯等温线中 $BEGFC$ 弯曲线段对应的两相共存水平段 BC 的位置, 即图 6.17 中 T_1 温度对应的饱和蒸气压 p_1 的值. 设想我们研究的物质系统 (譬如, 一定量 CO_2) 沿图 6.17 (b) 中 $BEGFCGB$ 闭合曲线作一可逆循环, 整个循环过程中系统对外所做的功显然为 $GFCG$ 所围面积与 $BGEB$ 所围面积之差. 由于过程是等温过程, 所以这循环只和温度为 T_1 的单一热源热接触, 因此, 按热力学第二定律这功不能大于零, 即面积 $GFCG$ 不能大于 $BGEB$. 同理如果作一 $BGCFGEB$ 循环 (即上一循环的逆循环), 这循环过程系统对外所做的功为 $BGEB$ 所围面积与 $GFCG$ 所围面积之差, 不违背热力学第二定律, 面积 $BGEB$ 不能大于面积 $GFCG$, 这样只有图 6.17 (b) 中画斜线的两个面积相等, 即面积 $GFCG$ 和面积 $BGEB$ 相等. 根据这两个画斜线的面积相等, 就可以确定饱和蒸气压的水平线 BC 的高度, 即温度 T_1 的系统物质 (CO_2) 的饱和蒸气压的值 p_1 . 这一法则称为等面积法则.

范德瓦耳斯方程不仅在一定程度上可以描述气液相变, 而且如果知道所研究

物质(如 CO_2)的范德瓦耳斯方程参数 a 和 b , 还可以求得物质临界状态的临界参量 T_c , p_c 和 v_c . 范德瓦耳斯等温方程(6.3.7)式

$$v^3 - \left[b + \frac{RT}{p} \right] v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

是 v 的三次方程, 一般它可以有三个实根. 但存在 $T = T_c$ 时, $p = p_c$ 的三个根是重根 v_c , 即临界状态下范德瓦耳斯等温方程的三个根重合为临界比容 v_c . 根据代数学原理应有

$$(v - v_c)^3 = v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0$$

和临界状态下范德瓦耳斯等温方程

$$v^3 - \left[b + \frac{RT_c}{p_c} \right] v^2 + \frac{a}{p_c} v - \frac{ab}{p_c} = 0$$

作比较, 两方程的对应项系数应相等可得

$$b + \frac{RT_c}{p_c} = 3v_c$$

$$\frac{a}{p_c} = 3v_c^2$$

$$\frac{ab}{p_c} = v_c^3$$

解上述三个联立方程, 可得

$$\left. \begin{aligned} T_c &= \frac{8a}{27bR} \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ v_c &= 3b \end{aligned} \right\} \quad (6.3.8)$$

由(6.3.8)式可由范德瓦耳斯方程中的常数 a , b 求临界参量 T_c , p_c , v_c . 实际上, 往往是反过来由实验测得的临界参量 T_c , p_c 和 v_c 再求常数 a 和 b . 由(6.3.8)式可以看出, 三个临界参量 T_c , p_c 和 v_c 之间存在下列关系:

$$\kappa_c = \frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3} \quad (6.3.9)$$

此值 κ_c 称为临界系数. 按照范德瓦耳斯方程, 各种气体的临界系数 κ_c 都等于 $\frac{8}{3}$.

实际上,从表 6.9 给出的 κ_c 实验值看,各种气体的临界系数是不相同的,并且都大于 $\frac{8}{3}$. 这说明范德瓦耳斯方程的近似性.

如果用 T_c, p_c, v_c 作为测量温度 T , 压强 p , 比容 v 的量度单位, 可引出三个无量纲的对比温度 T_r , 对比压强 p_r , 对比比容 v_r 的物理量为

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad v_r = \frac{v}{v_c} \quad (6.3.10)$$

将三个对比物理量代入范德瓦耳斯方程, 并利用 (6.3.8) 式, 简化后可得到以对比温度、对比压强和对比比容表述的范德瓦耳斯方程.

$$\left[p_r + \frac{3}{2v_r} \right] (3v_r - 1) = 8T_r \quad (6.3.11)$$

此方程称为对比物态方程. 它适用于任何气体, 且不包含与具体物质性质有关的参数(像 a 和 b 一类参数).

6.4 固液相变与固气相变

6.4.1 固液相变

在 6.2 节中我们讲过, 物质从固相转变为液相的过程叫熔解, 从液相转变为固相的过程叫结晶或凝固.

在一定压强下, 固体(晶体)要升高到一定的温度才熔解, 这温度称为熔点. 在熔解过程中温度保持不变, 但要吸收热量, 熔解单位质量的固体吸收的热量称为熔解热. 在表 6.4 中给出了一些物质的熔解热和熔点.

从微观观点看, 固体(即晶体)的熔解是粒子由规则排列转向不规则排列的过程, 或者说是点阵结构被破坏的过程. 固体通过吸收热量, 使固体中的粒子热振动越来越剧烈, 到一定温度(熔点)时, 粒子具有了足够的能量, 就能摆脱粒子间的作用力束缚, 使点阵结构解体而转变成液体. 固液相变中体积虽有变化, 但变化很小, 所以反抗外压强做功需要消耗的能量比较小, 因此, 熔解热主要是破坏点阵结构所需要的能量. 由此可知熔解热可以用来衡量晶体中结合能的大小.

固相熔解转变为液相后, 由于微观结构发生了变化, 物理性质也会发生明显变化, 其中最重要的是体积的变化、饱和蒸气压(和固相或液相平衡共存的气相压强)的变化、电阻率的变化以及熔解气体能力所发生的变化.

固液两相的转变是从固液两相平衡共存状态开始的, 熔点是两相平衡共存状态的温度, 低于熔点时物质以固相存在, 高于熔点则以液相存在. 而物质的熔点依赖于物质系统的压强, 所以在 p - T 相图中熔点 T 与压强 p 的关系曲线 OL 就成了

固液两相的分界线(见图 6.18),同时它也是固液两相平衡共存曲线. 曲线 OL 即为熔解曲线. 熔解曲线的斜率,即压强 p 随熔点 T 的变化率,是由克拉珀龙方程确定的,即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(v_l - v_s)}$$

这里 L_m 为熔解热, T 为熔点, v_l , v_s 分别为液体和固体的比容. 由于固相转变为液相要吸收热量,所以 $L_m > 0$. 大多数物质熔解时体积膨胀, $v_l - v_s > 0$, 故熔解曲线斜率为正,即熔点随压强增加而升高(见图 6.18). 但少数物质,如冰、铋、锑、灰铸铁等,熔解时体积反而收缩, $v_l - v_s < 0$, 故它们的熔解曲线斜率为负,熔点随压强增加而下降. 冰的熔点随压强增加而下降的现象,可用图 6.19 所示的实验演示.

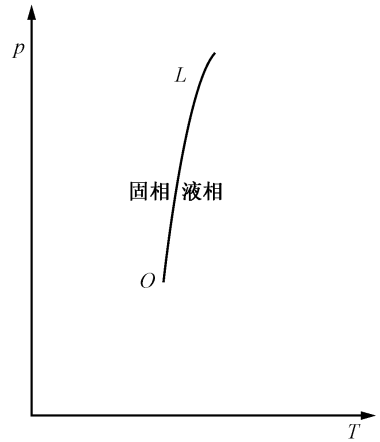


图 6.18

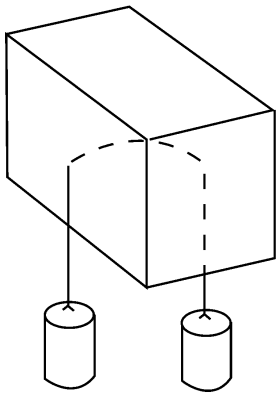


图 6.19

将一根钢丝跨在冰块上,下面挂上重物,我们就可以看到,钢丝会逐渐嵌入冰块,不断下陷,最后钢丝穿过冰块,而冰块并未被切割成两半. 这是因为在钢丝下面的冰受到较大的压力,熔点降低,冰融化成水使钢丝下陷,但已融的水在钢丝上面不再受到它的压力,重新凝结成冰. 岩石缝隙里的水,冬天结冰,可把岩石胀裂,这是岩石风化的原因之一. 至于铸造印刷用的铅字,加入一点铋、锑,已在前面讲过,这里不讨论了. 另外,由于液体和固体比容差别很小,因此熔化曲线的斜率很大,熔点随压强的变化很不显著. 例如,冰在 1 atm 下的熔点 $T = 273.15\text{K}$,冰与水的比容分别为 $v_l = 1.00021 \times 10^{-3}$

m^3/kg 和 $v_s = 1.0908 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$, 熔解热 $L_m = 331.77 \times 10^3 \text{J/kg}$, 由克拉珀龙方

程求得 $\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_l - v_s)}{L_m} = -0.00756 \text{K/atm}$. 这就是说,压强每增加 1 atm,冰的熔

点仅下降 0.00756K. 同时,从实验测得冰的 $\frac{dT}{dp}$ 值为 -0.00752K/atm ,理论与实验符合得很好.

6.4.2 固气相变

从图 6.11 所示的水的三相图或图 6.12 所示的 CO_2 三相图中我们都可以看到,当气相的压强低于三相点的压强时,如果温度足够低,则物质的气相与固相之

间可以直接相互转变。如从图 6.11 所示的水的相图中,可以看出,当大气中水蒸气的分压强低于水的三相点气相压强 4.58mmHg 时,当大气温度突然降到 0°C 以下,则水蒸气会不通过液相直接凝结为冰晶(结霜)。相反,当冰的饱和蒸气压低于水的三相点压强 4.58mmHg ,而温度升高时,冰也直接升华为水蒸气。冬天晾在室外的结了冰的衣服会变干,就是固相冰直接升华为水蒸气的结果。总之,物质的气相压强低于其三相点压强,温度又足够低的情况下,物质的固相与气相之间是可以相互转变的。物质从固相直接转变为气相的过程称为升华,相反,气相直接转变为固相的过程作为凝华。

在升华过程中,组成固体的粒子(分子)由原来的点阵结构直接变成无规则的气体分子结构。这样,固体粒子一方面要克服粒子间结合力做功,另一方面还要克服外界压强而做功。因此,物质在升华过程中要吸收大量的热量。单位质量的物质由固相升华为气相所吸收的热量,称为升华热。例如,固相 CO_2 (干冰)在 1 atm 下温度为 -78.9°C 的升华热为 573 kJ/kg 。由于它的升华热很大,工业上常用于冰作食品冷冻及人工降雨的制冷剂。

同液体蒸发相类似,若把固体放置在封闭容器内让其升华,经过一段时间,升华和凝华可以达到动态平衡,固气两相平衡共存时的气相压强,称为与固相平衡的饱和蒸气压,它的大小除与物质性质有关外,主要与温度有关。表 6.10 给出冰在不同温度下的饱和蒸气压。固相与气相两相平衡共存时,气相处于饱和状态,其压强为饱和蒸气压,这饱和蒸气压与温度的关系曲线在 $p-T$ 相图上称为升华曲线(相图上用 OS 表示,见图 6.14)。升华曲线上的点是固气两相平衡共存的状态,固相的升华与气相的凝华都是从固气两相平衡共存状态开始的,温度低于固气两相平衡共存状态的温度时物质以固相存在,高于两相平衡共存状态时,则以气相存在,所以升华曲线也是 $p-T$ 相图上固气两相状态的分界线,升华曲线的右侧为气相,左侧为固相。升华曲线的斜率,即饱和蒸气压 p 随温度 T 的变化率也决定于升华过程的克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T(v_g - v_s)}$$

式中 L_s 为升华热, v_g 为气体比容, v_s 为固体比容。若式中 L_s 为摩尔升华热,则 v_g 和 v_s 分别为气体摩尔体积和固体摩尔体积。升华通常在低压下发生,例如在 0°C 的冰的饱和蒸气压仅为 4.6 mmHg 。金属在常温下的饱和蒸气压更低。所以可将与固相平衡共存的饱和蒸气看作理想气体。因此有

$$v_g = \frac{RT}{p}$$

由于 p 很小, $v_g \gg v_s$, 故克拉珀龙方程中 $(v_g - v_s)$ 可近似看作 v_g , 因而饱和蒸气压

随温度 T 的变化率为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T(v_g - v_s)} = \frac{L_s}{Tv_g} = \frac{L_s p}{RT^2}$$

或

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_s}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (6.4.1)$$

在小温度范围内固体的升华热 L_s 可近似视为常数, 积分(6.4.1)式, 可得固体小温度范围内饱和蒸气压方程为

$$\ln p = -\frac{L_s}{RT} + C \quad (6.4.2)$$

将自然对数改为常用对数, 上面方程可改写成

$$\lg p = -\frac{L_s}{2.30 RT} + D \quad (6.4.3)$$

小温度范围内固体的饱和蒸气压的对数 $\lg p$ 对 $\frac{1}{T}$ 的关系曲线是一条直线, 直线的斜率等于 $-\frac{L_s}{2.30 R}$. 由实验测得从 700K 到 739K 温度范围内, 镁的蒸气压方程可表示为

$$\lg p = -\frac{7527}{T} + 8.589 \quad (p \text{ 以 Pa 为单位})$$

对于温度在 575K 到 630K 之间, 锌的蒸气压方程为

$$\lg p = -\frac{6787}{T} + 8.972 \quad (p \text{ 以 Pa 为单位})$$

因此, 在 700K 到 739K 温度范围内, 镁的升华热为

$$L_s = 2.30 R \times 7527 = 144 \text{ kJ/mol}$$

在 575K 到 630K 温度范围内, 锌的升华热为

$$L_s = 2.30 R \times 6787 = 130 \text{ kJ/mol}$$

表 6.10

温度 / $^{\circ}\text{C}$	-60	-50	-40	-30	-20	-10	-6	-4	-2	0
饱和蒸气压 / (10^2 Pa)	0.01077	0.03866	0.1288	0.3811	1.034	2.599	3.688	4.372	5.172	6.103

6.5 相变分类与超流和超导现象

6.5.1 相变分类

在 6.2 节中已经讲过,物质固、液、气三态的转变和有几个固相的物质固相之间的转变中,具有两个普遍的特征,相变时体积要发生变化并伴有相变潜热发生. 1933 年,爱伦费斯特(Ehrenfest)把具有这个特征的相变称为一级相变. 他之所以这样命名,是因为根据定义, $\mu = u - Ts + pv$ 的化学势的微分为

$$d\mu = du - Tds - sdT + pdv + vdp$$

根据热力学基本公式 $Tds = du + pdv$, 或者 $du - Tds + pdv = 0$, 上式可改写为

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (6.5.1)$$

因而有关系

$$s = - \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_p, \quad v = \left[\frac{\partial \mu}{\partial p} \right]_T \quad (6.5.2)$$

即摩尔熵 S 是负的化学势 μ 的一级偏导数, 摩尔体积 v 也是化学势的一级偏导数. 相变中体积(用摩尔体积表示)发生变化, 即进行相变的 1, 2 两相的摩尔体积不相等, $v^{(1)} = \left[\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right]_T \neq v^{(2)} = \left[\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right]_T$, 或 $\left[\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right]_T \neq \left[\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right]_T$, 两相化学势的一级偏导数不相等, 相变中化学势一级偏导数 $\left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_p$ 将发生突变. 相变中存在相变潜热 $L = T(s^{(2)} - s^{(1)})$, 这里 $s^{(1)}, s^{(2)}$ 分别为 1, 2 两相的摩尔熵, 就是说 $L \neq 0$, $s^{(2)} \neq s^{(1)}$, 或化学势的一级偏导数 $\left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_p$ 不相等, $\left[\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right]_p \neq \left[\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \right]_p$, 相变中化学势的一级偏导数 $\left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_p$ 将发生突变. 在相变点(即两相平衡共存点)由相平衡条件可知 $\mu^{(1)}(T, p) = \mu^{(2)}(T, p)$. 这样, 凡是体积发生改变和伴有相变潜热发生的相变, 都是在相变点两相化学势连续(即相等), 而化学势的一级偏导数 $\left[\frac{\partial \mu}{\partial T} \right]_p, \left[\frac{\partial \mu}{\partial p} \right]_T$ 不连续而发生突变的相变. 正因为这种相变是化学势的一级偏导数不相等的相变, 所以称为一级相变.

除一级相变外, 还发现有二线相变. 按照爱伦费斯特的理论, 二级相变是, 在相变点两相的化学势和化学势的一级偏导数连续(相等), 但化学势的二级偏导数存在突变(不相等). 典型的二级相变是我们前面已讲过的在临界点附近发生的气液相变, 以及后面我们将简要介绍的超导体从正常相到超导相的相变, 以及液氦从

正常态到超流态的相变等. 在前面临界点的讨论中我们已经讲过, 在临界点液态的比容 v_l 与气态的比容 v_g 相等, 且 $v_l = v_g = v_c$, v_c 为临界比容. 而且在临界点气液的分界都已消失, 气液的微观分子运动情况已无法去区分, 天然气液的摩尔熵也会相同, $s_l = s_g$ (s_l 和 s_g 分别为液态和气态摩尔熵). 所以, 在临界状态下, 气液两相之间的转变, 既不会发生体积改变, 也不会出现相变潜热. 在临界点, 不仅由于气液两相平衡的相平衡条件使得化学连续 $\mu_l(T_c, p_c) = \mu_g(T_c, p_c)$, 而且由于 $v_l = v_g$, $s_l = s_g$, 化学势的一级偏导数也连续, $\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial T}\right)_{p_c} = \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T}\right)_{p_c}$, $\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p}\right)_{T_c}$. 因为化学势的二级偏导数与定压比热 c_p , 膨胀系数 α 和压缩系数 κ 有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} c_p &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \\ \alpha &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \\ \kappa &= -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \end{aligned} \right\} \quad (6.5.3)$$

所以, 化学势 μ 的二级偏导数是否连续, 是看比热 c_p , 膨胀系数 α 和压缩系数 κ 是否连续. 在 $p-v$ 等温曲线图中, 临界点在临界等温曲线一个拐点处, 拐点处曲线具有水平切线, 即 $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, 因此压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ 为无限大, 压缩系数在趋向临界点时发生突变, 并且 c_p, α 均在临界点发生突变. 所以, 在临界点的气液相变是二级相变.

按照爱伦费斯特的理论, 如果在相变点两相的化学势和化学势的一级、二级、……直到 $(n-1)$ 级偏导数连续, 而 n 级偏导数存在突变, 则这相变就称为 n 级相变. 人们习惯上对二级以上的相变称之为连续相变. 自然界目前只观察到一级相变和二级相变.

6.5.2 超流现象与 λ 相变

液氦 (^4He) 的正常沸点为 4.2K. 和普通的液体一样, 液氦的汽化曲线的斜率 $\left(\frac{dp}{dT}\right)$ 是正值, 即饱和蒸气压 p 减小沸点温度 T 降低, 采用真空泵抽取液氦上面的

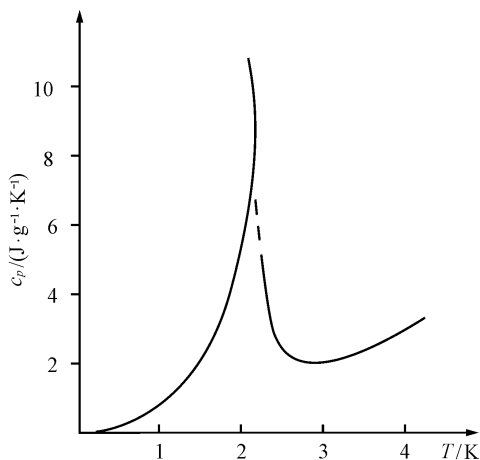


图 6.20

蒸气的办法,可以使其沸点下降.当液氦沸点温度降到 2.19K 时,发现液氦的沸腾突然停止,整个液体变得非常平静.测量这一温度附近的压缩系数、热膨胀系数和比热容,发现这些量在 2.19K 处突然发生变化.图 6.20 是实验测得的温度在 0K 到 4K 间液氦在饱和蒸气压下的比热容 c_p 随沸点温度 T 的变化曲线.这一切表明,在 2.19K 液氦发生了相变.因为在相变点附近液氦的比热容曲线形如希腊字母 λ ,所以这种相变称为 λ 相变.相变温度称为 λ 点,液氦 λ 点 (2.19K) 以上的液氦称为

He I, λ 点以下的液氦称为 He II. 在 λ 相变中没有体积突变,也没有潜热发生,所以由 He I 转变为 He II 的 λ 相变是二级相变.

在 1928 年,凯索姆 (W. H. Keesom) 报道了 λ 相变之后,前苏联的物理学家卡皮查于 1937 年报道了 He II 惊人的奇妙现象——超流性.大家知道流体(包括气体和液体)具有黏滞性,通常液体比气体黏滞性大.由于液体有黏滞性,泊肃叶 (Poiseuille) 定律指出,流过管径较小的液体流速与管径的平方成正比,与管子两端的压差也成正比,与液体的黏滞系数成反比.这就是说,管子越细,流经管子的液体流速越小;在一定管径的管子和压差条件下,黏滞系数越大,液体的流速越小.同时,对一般液体,黏滞系数是随温度降低而增大的.但在利用管径仅有 7×10^{-5} cm 的毛细管测量液氦通过毛细管的流速时发现,液氦温度在 λ 点以上时,流速随温度下降而减小,这与黏滞系数随温度降低而增大相一致,但温度降至 λ 点时,流速突然增大,并随着温度的下降流速进一步急速增大(见图 6.21),而这时的流速不仅不随毛细管管径的减小而减小,反而增大,管径仅 10^{-5} cm 的毛细管,这种液氦畅流无阻,叠在一起间隙极小的两平板玻璃之间它也能流过去,即使容器壁上非常细微的裂缝,这种液氦也能从裂缝中流出来,而且这种液氦通过管径极小的毛细管流动时,其流速与毛细管两端的压差大小无关.

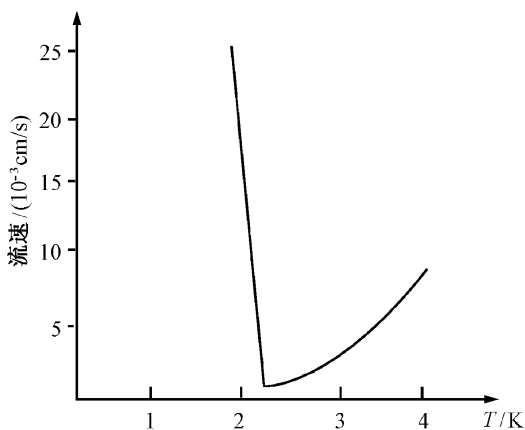


图 6.21

这意味着这种 He II 液体的黏滞系数变成了零,故称为超流动性.

这种具有超流动性的 He II 液体还有其他一些奇妙的现象,譬如奇特的喷泉效应.

1938年,艾伦(Allen)和琼斯(Jones)发现,用一个U形玻璃管,玻璃管口接一段毛细玻璃管,U形管右侧管顶有一小孔,在U形玻璃管内填入细的金刚砂细粉并压实,放入液氦II中,用光照射右侧U形玻璃管,使U形玻璃管内的液氦II与玻璃管外的液氦II产生温差,这温差就会引起管内外液氦II间出现压强差,于是就会观察到从毛细玻璃管喷出液氦注,高度可达30cm(见图6.22),这称为He II的喷泉效应.

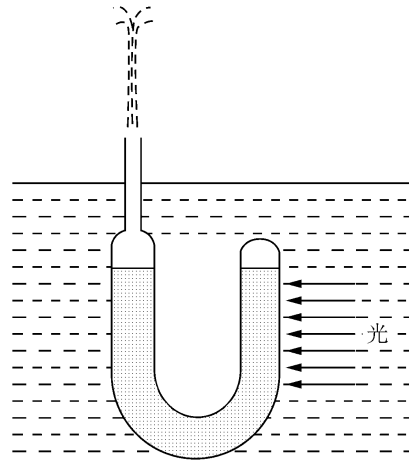


图 6.22

液氦II的超流性质以及与此相关的一些现象,都是量子宏观效应,只有从量子理论才能给出解释,这超出了本书内容范围,就不再讨论了.

6.5.3 超导电性和正常态与超导态相变

1908年昂内斯(Onnes)首次成功地液化出了最难液化的气体——氦气之后,接着所做的第一项研究工作,就是测量纯金属在低温时的导电性.这是因为当时对这个问题有两种激烈争论的观点难以定论.一种认为当温度降低时,纯金属的电阻先达到一个极小值,随着温度进一步下降,由于电子被束缚在各自原子附近,

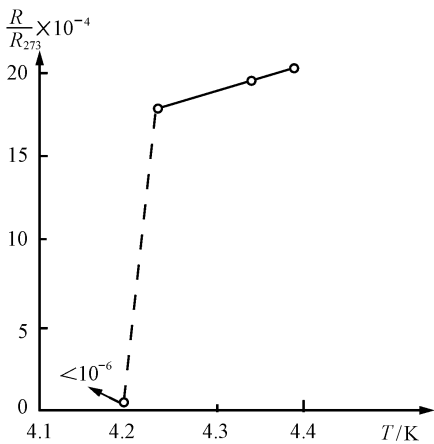


图 6.23

其电阻将重新开始增加,并在绝对零度时变为无限大.另一种观点认为,根据能斯特(Nernst)理论,当温度趋向绝对零度时,熵趋于零,因而晶格振动对电子的散射应逐渐变小,电阻将趋于零.昂内斯关于金和铂的实验结果令人出乎意料,当温度下降到很低时,电阻既不上升也不下降,而变得与温度无关,并趋于称为剩余电阻的常数,而这剩余电阻是由于晶格的不完整性和杂质对电子散射所引起的电阻.显然,剩余电阻的大小依赖于金属样品的纯度.因此,昂内斯用当时能获得的最纯的金属汞进一步进行实验.1911年,昂内斯

在测量低温下汞的电阻时,发现汞的电阻在4.2K附近突然消失,如图6.23所示.在低温下物质的电阻突然消失的现象,称为超导电性,具有超导电性的物体称

为超导体。电阻突然消失的温度称为超导体的临界温度,用 T_c 表示。当温度高于 T_c 时,超导体和正常金属一样,具有有限电阻,这时超导体处于正常状态,在 T_c 以下,超导体进入零电阻状态——超导态。超导体处于超导态时电阻真的是零呢,还是降到了一个测不出的小值呢? 由于任何测量仪器的灵敏度都是有限的,因此,实验只能确定超导态电阻率的上限,无法严格直接证明它等于零。昂内斯当时的实验条件只能确定他用的汞样品电阻的上限为 $10^{-5} \Omega$ 。后来,昂内斯用持续电流法,即将超导体作成闭合环,假定此环回路电阻为 R ,电感为 L ,一旦在环回路激发电流后,电流将按下列公式衰减

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{R}{L}t} \quad (6.5.4)$$

其中 I_0 为初始电流, $I(t)$ 是 t 时刻电流。1914 年昂内斯用这种方法确定超导铅的电阻率上限为 $10^{-16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。1957 年有人在铅环中激发了几百安培的电流,在持续两年半的时间内没有观察到电流的变化,从而推断超导态的电阻率的上限为 $10^{-21} \Omega \cdot \text{cm}$ 。后来又有人用铅膜做成电感极小的圆筒,用持续电流法确定超导态电阻率的上限为 $3.6 \times 10^{-23} \Omega \cdot \text{cm}$,即室温下铜电阻率的 $1/10^{18}$ 。由此看来,可以认为超导态的电阻确实是零。

从 1911 年昂内斯发现汞的超导电性之后,他还发现了铅和锡的超导电性。这之后人们发现一些纯金属,合金和化合物都具有超导电性,只是不同材料的正常态转变为超导态的转变温度即临界温度 T_c 不同。至到 1973 年人们发现的超导材料的临界温度最高的 $T_c = 23.2 \text{ K}$ (Nb_3Ge 材料), 13 年后即 1986 年缪勒 (Müller) 和柏诺兹 (Bednorz) 发现了钡镧铜氧化物的 $T_c = 35 \text{ K}$, 这一发现在全世界掀起了一股研究高温超导热。1987 年我国物理学家赵忠贤、陈立泉和美国休斯顿大学的美籍华人物理学家朱经武各自独立地发现了 $T_c = 90 \text{ K}$ 的钇钡铜氧化物超导体,第一次实现了液氮温度 (77K) 下的超导体。1988 年,又相继发现了铋锶钙铜氧化物和钛钡钙铜氧化物,先后将 T_c 提高到 110K 和 125K。表 6.11 给出几个表征 T_c 提高的历史进程的超导材料的临界温度 T_c 值。

表 6.11

材 料	T_c / K	时 间 / 年
Hg	4.1	1911
Pb	7.2	1913
Nb	9.2	1930
Nb C	13	1934
Nb N	14	1940
V_3Si	16	1950
Nb_3Ge	23.2	1973

续表

材 料	T_c / K	时 间/年
La Ba Cu O	35	1986
Y Ba Ca Cu O	90	1987
Bi Sr Ca Cu O	110	1988
Tl Ba Ca Cu O	125	1988

实验和理论都证实,在零磁场下超导材料的正常态与超导态的转变无潜热发生,但比热容、热膨胀系数等有突变,所以,临界温度下超导材料的零磁场正常态与超导态的转变成为二级相变.

习 题 6

6.1 已知一容器内贮有少量的水,开始时容器体积为 V_1 ,温度为 T ,压强 $p_1 = 3 \text{ atm}$,水的体积可以忽略. 现保持温度不变,使容器体积增至 $V_2 = 2 V_1$,此时容器内的水恰好全部消失,压强 $p_2 = 2 \text{ atm}$.

(1) 试求温度 T .

(2) 若等温地再将容器体积增至 $V_3 = 2 V_2$,则此时的压强 p_3 是多大?

6.2 在大气压强 $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, $4.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的酒精沸腾转化为酒精蒸气. 已知酒精蒸气的比容为 $0.607 \text{ m}^3/\text{kg}$,酒精的汽化热 $L = 8.63 \times 10^5 \text{ J/kg}$,酒精的比容与酒精蒸气的比容相比可以忽略. 求酒精在汽化过程中内能的变化量.

6.3 质量为 $m = 0.027 \text{ kg}$ 的气体占有体积为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$,温度为 300 K . 已知在此温度下液体的密度为 $\rho_l = 1.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,饱和蒸气压的密度为 $\rho_g = 4 \text{ kg/m}^3$,设用等温压缩方法可将此气体压缩成液体,问

(1) 在什么体积时开始液化?

(2) 在什么体积时液化終了?

(3) 当体积为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 时,液、气各占多大体积?

6.4 假定在 100°C 的 1 atm 下,水的汽化热是 $539 \times 10^3 \text{ cal/kg}$,水蒸气比容是 $1650 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$,计算在汽化过程中提供的能量中用于机械做功的部分占的百分比.

6.5 已知冰的溶解热为 $L = 3.34 \times 10^5 \text{ J/kg}$,冰的比容为 $1.0905 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$,水的比容为 $1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$,求要使冰的熔点降低 1°C ,需要增加多大压强?

6.6 当铝在大气压下溶解时,熔点为 600 K ,密度从 11.01 g/cm^3 减为 10.65 g/cm^3 ,溶解热为 24.5 J/g . 试问在 $1.01 \times 10^7 \text{ Pa}$ 压强下的熔点是多少?

6.7 固体锌在 570 K 到 630 K 之间的蒸气压近似由下式给出:

$$\lg p = -\frac{6800}{T} + 9.0$$

忽略固体的体积,蒸气作为理想气体,计算升华热.

6.8 压强为 760 mmHg 时,水在 100°C 沸腾,此时水的汽化热为 $2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$,比容为

1.671 m³/kg, 求压强为 770 mmHg 时水的沸点.

6.9 接近 100°C 时, 水的沸点每当压强增加 3 mmHg 时升高 0.11°C, 水蒸气比容为 1.671 m³/kg, 求水的汽化热.

6.10 设大气的温度恒定为 T_0 , 地面水的沸点为 373.15K, 试求水的沸点随高度 z 的变化关系.

6.11 若由 1 相变为 2 相单位质量的相变潜热为 L , 试证明相变中单位质量内能的变化量为

$$u_2 - u_1 = L \left[1 - \frac{d \ln T}{d \ln p} \right]$$

6.12 已知范德瓦耳斯方程中的常数, 对氧气来说 $a = 1.35 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 3.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求氧气的临界压强 p_c 和临界温度 T_c .

习题答案

习题 1

- 1.1 标准条件下空气的分子数密度 $n = \frac{N_A}{v_0} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 2.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$.
- (a) 设一般房间容积 $V = 40 \text{ m}^3$. 房间内空气分子数 $N = 1.1 \times 10^{27}$ (个).
- (b) 碰壁数 $\Gamma = 2.2 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.
- (c) 分子平均速率 $\bar{v} = 4.8 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- (d) 碰撞频率 $z = 7.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.
- (e) 平均自由程 $\bar{\lambda} = 6.0 \times 10^{-8} \text{ m}$.
- 1.2 略.
- 1.3 华氏温标与摄氏温标换算关系为 $t_c = \frac{5}{9}(t_F - 32)$, 华氏温标与开尔文温标给出的数值相同温度为 574.59 K .
- 1.4 $a = 2.50 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $b = 0.932 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-2}$.
- 1.5 摩尔质量 $\mu = \frac{RT}{gV} \left[\frac{G_1 - G_2}{p_1 - p_2} \right]$, 密度 $\rho = \frac{p}{gV} \left[\frac{G_1 - G_2}{p_1 - p_2} \right]$.
- 1.6 混合气体压强 $p = 3.32 \times 10^{-2} \text{ Pa} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$.
- 1.7 器壁原来吸附分子数 $N = 1.88 \times 10^{18}$ (个).
- 1.8 空气密度 $\rho = 1.29 \text{ kg/m}^3$.
- 1.9 稳定压强 $p = 246 \text{ mmHg}$.
- 1.10 混合后气体温度 $T = \left[\frac{T_1 T_2}{p_1 T_1 + p_2 T_2} \right] (p_1 + p_2)$, 压强 $p = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)$.
- 1.11 物质状态方程为 $(V - V_0) = \frac{3}{4} a [T^4 - T_0^4] - b(p - p_0)$.
- 1.12 体膨胀系数 $\alpha = 9.0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
- 1.13 压强 $p_2 = 159 \text{ atm}$.

习题 2

- 2.1 (a) $W' = 1.0 \times 10^5 \text{ J}$; (b) $W' = 0.69 \times 10^5 \text{ J}$; (c) $W' = 0$.
- 2.2 $V_f = 3.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ L}$.
- 2.3 $W = RT \ln \frac{(V_i - b)}{(V_f - b)}$, 多了.
- 2.4 $W = RT \ln \frac{(V_i - b)}{(V_f - b)} + a \left[\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right]$.

2.5 $W_{ab} = -1.35 \times 10^{-2} \text{ J}; W_{bc} = 0.6 \times 10^{-2} \text{ J}; W_{ca} = 0; W_{abca} = -0.75 \times 10^{-2} \text{ J}.$

2.6 略.

2.7 对金属做功 $W = 3.38 \times 10^{-3} \text{ J}.$

2.8 (a) $Q = 4.92 \times 10^5 \text{ J};$ (b) $Q = 6.93 \times 10^5 \text{ J};$ (c) $Q = 1.97 \times 10^5 \text{ J}.$

2.9 $Q = \frac{\nu A}{4 T_D^3} (T_f^4 - T_i^4) = 5.60 \text{ J}.$

2.10 $c_{Cu} = 0.619 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}.$

2.11 略.

2.12 (a) $Q = 35 \text{ J};$ (b) $Q = -40 \text{ J}(\text{放热});$ (c) $Q_{ib} = 20 \text{ J}.$

2.13 $C_p = C; C_V = C - \frac{B^2}{A} T; C_p - C_V = \frac{B^2}{A} T.$

2.14 略.

2.15 略.

2.16 $C_{V,m} = C; C_{p,m} = C + \frac{R^2 T}{RT - 2 \frac{a(V-b)^2}{V^3}}.$

2.17 $\Delta U = 5.111 \times 10^4 \text{ J}; \Delta H = 5.416 \times 10^4 \text{ J}.$

2.18 (a) $W' = RT_i \ln 2; Q = W' = RT_i \ln 2;$ (b) $W' = p_i V_i = RT_i; Q = \frac{5}{2} RT_i.$

2.19 等压下 $W' = p(V_f - V_i), Q = \frac{7}{2} p(V_f - V_i), \frac{W'}{Q} = \frac{2}{7}.$

2.20 (a) 吸收热量 $Q = 3.00 \times 10^4 \text{ cal} = 1.25 \times 10^5 \text{ J};$ (b) $\Delta U = 8.96 \times 10^4 \text{ J};$

(c) $W' = 3.54 \times 10^4 \text{ J};$ (d) $Q = 2.143 \times 10^4 \text{ cal} = 8.96 \times 10^4 \text{ J}.$

2.21 略.

2.22 略.

2.23 $T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = C.$

2.24 略.

2.25 (a) $W' = \frac{p_i V_i}{r-1} \left[\left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{(r-1)/r} - 1 \right] = 1.02 \times 10^4 \text{ J};$ (b) $T_f^{\frac{r}{r-1}} = \left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{(r-1)/r} T_i = 614 \text{ K};$

(c) $T_f^{\frac{r}{r-1}} = \frac{p_f}{p_i} \left[2 - \left(\frac{p_i}{p_f} \right)^{\frac{1}{r}} \right] T_i = 3.53 \times 10^3 \text{ K};$

(d) $Q = C_V (T_f^{\frac{r}{r-1}} - T_i) + \frac{p_i V_i}{r-1} \left[\left(\frac{p_f}{p_i} \right)^{1-\frac{1}{r}} - 1 \right] = 1.08 \times 10^5 \text{ J}.$

2.26 (a) $T = 1.17 \text{ s};$ (b) $\Delta y = 2 y_0 = \frac{2mgV}{rA^2 p} = 6.86 \times 10^{-3} \text{ m}.$

2.27 $r = 1.28.$

2.28 略.

2.29 (a) $T_{\max} = 36.9 \text{ K};$ (b) 在 $T = 20.6 \text{ K}$ 处有极大压强.

2.30 $T_{\max} = \frac{2a}{Rb} = 1.06 \times 10^3 \text{ K}.$

2.31 $\eta = 13.4\% = 0.134$.

2.32 略.

2.33 略.

2.34 (a) 热源温度 $T_1 = 473\text{K}$; (b) $\eta' = \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right] = 0.423$.

2.35 $\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$.

2.36 略.

习 题 3

3.1 略.

3.2 (1) $\eta = \frac{Q_2}{P} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$; (2) $T_2 = T_1 + \frac{P}{2A} \left[1 - \left(1 + \frac{4AT_1}{P} \right)^{1/2} \right]$; (3) 室外温度最高达 $T_1 = 311.3\text{K}$ 或 $t_1 = 38.3^\circ\text{C}$; (4) 室外最冷可达 $T_1 = 274.7\text{K}$ 或 $t_1 = 1.55^\circ\text{C}$.

3.3 略.

3.4 $\Delta u = \left[\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} \right]$.

3.5 (1) $C_v = \frac{5}{2} \nu R$; $C_p = \frac{7}{2} \nu R$;

(2) 内能密度 $u = \frac{U}{V} = \frac{5}{2} \frac{\nu R T}{V} = \frac{5}{2} p$, 在两种温度下, 由于屋子漏风与外面大气相通, 所以屋内压强 p 等于外面大气压强不变, 故内能密度相同. u 不变, V 不变, 故 U 也不变, 即 $U = \frac{5}{2} \nu R T$ 不变, 即 νT 不变, 温度 T 升高, ν 减小, νT 总保持不变.

3.6 略.

3.7 (1) $\Delta S_{\text{水}} = 1.30 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta S_{\text{源}} = -1.12 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; (2) $\Delta S = 0.09 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

(3) 在温度 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间设置无限多温差为无限小的一系列热源, 使开始为 0°C 的水依次与这一系列热源接触, 从而使水的温度从 0°C 到 100°C , 这一系列热源与水在这过程中总的系统的熵不变.

3.8 (1) 从状态 (p, V) 等温膨胀到体积增大一倍过程中吸热 $Q_{12} = RT \ln 2 = pV \ln 2$; 再等容压强增大一倍过程中吸热 $Q_{23} = \frac{9}{2} RT = \frac{9}{2} pV$. 先等温压缩使压强增大一倍过程中吸热 $Q_{12} = -RT \ln 2 = -pV \ln 2$ (实际是放热); 再等压膨胀体积增大一倍过程中吸热 $Q_{23} = \frac{15}{2} RT = \frac{15}{2} pV$;

(2) 从状态 (p, V) 等温膨胀到体积增大一倍过程中对外做功 $W_{12} = pV \ln 2$; 再等容升温压强增大一倍过程中做功 $W_{23} = 0$. 从状态 (p, V) 等温压缩压强增大一倍过程中做功 $W_{12} = Q_{12} = -pV \ln 2$; 再等压膨胀使体积增大一倍过程中做功 $W_{23} = 3pV$.

(3) $\Delta U_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3} = U_3 - U_1 = \frac{9}{2} pV$; $\Delta U_{1 \rightarrow 2' \rightarrow 3} = U_3 - U_1 = \frac{9}{2} pV$.

$$(4) \Delta S = S_f - S_i = S_3 - S_1 = 4 R \ln 2 = 2.77 R.$$

$$3.9 \quad (1) W = 4 R T \ln 2 = 9.21 \times 10^3 \text{ J}. \quad (2) \Delta S = \frac{W}{T} = 4 R \ln 2 = 2.30 \times 10^1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (3) \Delta S = 0.$$

3.10 略.

$$3.11 \quad (1) \Delta S_{\text{热源}1} = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_1}, \Delta S_{\text{热源}2} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_2}, \Delta S_{\text{热机}} = 0, \text{总的系统熵变}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{热源}1} + \Delta S_{\text{热源}2} + \Delta S_{\text{热机}} = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 0, \text{故 } \frac{T_f^2}{T_1 T_2} \geq 1, \text{即 } T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}.$$

$$(2) W_{\text{max}} = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}).$$

$$3.12 \quad (1) \Delta S_{\text{气}} = R \ln 2; (2) \Delta S_{\text{总}} = 0.$$

提示: 1 mol 理想气体由体积 V 迅速自由膨胀为体积 $2V$ 过程中, 既不从外界吸热, 也不对外做功, 所以气体内能 $U = U(T)$ 不变, 温度 T 也不变, 自由膨胀使气体从状态 (T, V) 变为 $(T, 2V)$, 故气体熵变 $\Delta S_{\text{气}} = R \ln \frac{2V}{V} = R \ln 2$, 而外界热源状态未变, 故 $\Delta S_{\text{热源}} = 0$, 总的熵变 $\Delta S = \Delta S_{\text{气}} + \Delta S_{\text{热源}} = R \ln 2$.

$$3.13 \quad \eta = 0.143.$$

$$3.14 \quad \Delta S = C_p \left[\ln \frac{T_f}{T_i} + \left(\frac{T_i}{T_f} - 1 \right) \right], \text{设 } x = \frac{T_i}{T_f}, \text{用求极值方法容易证明, } x = 1, \Delta S \text{ 有极小值}$$

$$\Delta S_{\text{min}} = 0, x \neq 1, \Delta S \text{ 总是大于零.}$$

$$3.15 \quad (1) \Delta S_{\text{气}} = \nu_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + \nu_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}.$$

(2) 第一种情况下, 扩散前 A, B 两气体温度相同, 扩散后温度仍相同不变, 故气体总的熵变仍为 $\Delta S_{\text{气}} = \nu_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + \nu_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$.

(3) 第二种情况下, 把外界热源与 A, B 气体看成一个总的孤立系统, 系统内 A, B 两种气体的混合过程是可逆过程, 即可以 A, B 气体混合, 又可以将混合后的 A, B 气体分开, 故系统总的熵不变, 即 $\Delta S = \Delta S_{\text{热源}} + \Delta S_{\text{气}} = 0$, 所以热源的熵改变为 $\Delta S_{\text{热源}} = -\Delta S_{\text{气}} = -$

$$\left[\nu_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + \nu_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right].$$

$$3.16 \quad (1) \Delta S_{a \rightarrow b \rightarrow c} = S_c - S_a = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$(2) \Delta S_{a \rightarrow c} = S_c - S_a = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$(3) \Delta S_{a \rightarrow d} = 0.$$

$$3.17 \quad T_2 = T_1, p_2 = \frac{NKT_1}{V_2}, \Delta S = NK \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right].$$

$$3.18 \quad (1) \Delta S = 0.929 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (2) W = 279 \text{ J}. \quad (3) \Delta S = 0.$$

习 题 4

$$4.1 \quad (1) n = \frac{p}{kT} = 2.44 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}; \quad (2) l = \left[\frac{1}{n} \right]^{1/3} = 3.45 \times 10^{-9} \text{ m};$$

$$(3) \bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT = 6.21 \times 10^{-20} \text{ J}.$$

4.2 (1)相同;(2)不相同;(3)相同.

$$4.3 (1) n = 2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}; (2) \Gamma = 3.3 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1};$$

(3) 由动态平衡,单位时间从单位面积水面逸出分子数 $N = 3.3 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; (4) 略.

4.4 略.

$$4.5 (1) \bar{v} = 3.18 \text{ m/s}; (2) \sqrt{\bar{v}^2} = 3.37 \text{ m/s}; (3) v_p = 4.00 \text{ m/s}.$$

$$4.6 \frac{\Delta N_{3000}}{\Delta N_{1500}} = 0.269.$$

4.7 略.

$$4.8 (1) \text{以 } v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \text{ 为速率单位,分子速率 } x = \frac{v}{v_p} \text{ 的分布律为 } f(x)dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} x^2 dx;$$

$$(2) \text{分子动能 } \varepsilon_k \text{ 的分布律为 } f(\varepsilon_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{kT} \right]^{3/2} e^{-\varepsilon_k/kT} \sqrt{\varepsilon_k}.$$

$$4.9 \Delta N = \int_1^2 N f(x) dx = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_1^2 x^2 e^{-x^2} dx = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} 1.5^2 \cdot e^{-1.5^2} \times (2-1) = 0.535 N.$$

$$4.10 h = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{P_0}{p(h)} = 2.06 \times 10^3 \text{ m}.$$

$$4.11 z = \frac{RT}{\mu g} \ln 2 = 6.07 \times 10^3 \text{ m}.$$

$$4.12 \varepsilon_p = kT \left[1 - \left[\frac{mgL}{kT} + 1 \right] e^{-\frac{mgL}{kT}} \right] / \left(1 - e^{-\frac{mgL}{kT}} \right) = kT \frac{mgL}{(e^{-\frac{mgL}{kT}} - 1)}; \bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT.$$

$$4.13 (1) \bar{v} = 199 \text{ m/s}; (2) Q = 1.4 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{hr}^{-1}.$$

$$4.14 N = N_0 e^{-\left[\frac{vA}{4\bar{v}} \right] t}.$$

4.15 略.

$$4.16 u_{\text{H}_2}^{\text{mol}} = u_{\text{N}_2}^{\text{mol}} = 6.23 \times 10^3 \text{ J/mol}; u_{\text{H}_2}^{\text{g}} = 3.12 \times 10^3 \text{ J/g}; u_{\text{N}_2}^{\text{g}} = 2.23 \times 10^2 \text{ J/g}.$$

$$4.17 Q = \frac{1}{4} \frac{\mu}{N_A} \bar{v} A (n_1 - n_2).$$

$$4.18 (1) t = 3, r = 3, s = 6; (2) C_{V,m} = 9R.$$

$$4.19 (1) \bar{\varepsilon}_k = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}, \bar{v} = 1.78 \times 10^3 \text{ m/s}; (2) \bar{\omega} = 2.23 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}; (3) \gamma = 1.4.$$

习 题 5

$$5.1 d = 2.23 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

$$5.2 \bar{\lambda} = \frac{3D}{v} = 1.34 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

$$5.3 \kappa = 9.88 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$5.4 (1) \kappa_{\text{Ar}} / \kappa_{\text{He}} = 0.112; (2) D_{\text{Ar}} / D_{\text{He}} = 0.112.$$

5.5 (1) 取管轴线为 z 轴, z 轴正向从左向右, 轴线与管子左端面交点设为原点.

$$\frac{dp}{dz} = -1.03 \text{ kg/m}^4.$$

$$(2) \left. \frac{\Delta N}{\Delta t} \right|_{t=0} = 9.87 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}, \quad (3) \left. \frac{\Delta M}{\Delta t} \right|_{t=0} = 7.54 \times 10^{-10} \text{ kg/s}.$$

$$5.6 \quad \eta_{\text{H}_2} = \frac{G(R_2 - R_1)}{2\pi\omega R_2 R_1^2 L} = 8.28 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$5.7 \quad Q = 2\pi KL(T_1 - T_2) \ln \frac{R_2}{R_1}.$$

5.8 略.

$$5.9 \quad p/\eta = \frac{\kappa T}{\frac{1}{3} n \bar{m} \bar{v} \bar{\lambda}} = \frac{3\kappa T}{\bar{m} \bar{v}^2 / z} = \frac{\frac{3}{2} \kappa T}{\frac{1}{2} \bar{m} \bar{v}^2} z \approx \frac{\frac{3}{2} \kappa T}{\epsilon_k} z, \text{ 所以 } z \approx \frac{p}{\eta} = 5.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

$$5.10 \quad \eta = 4.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}.$$

习 题 6

$$6.1 \quad (1) T = 373 \text{ K}; (2) p_3 = 1 \text{ atm}.$$

$$6.2 \quad \Delta U = 3.2 \times 10^3 \text{ J}.$$

$$6.3 \quad (1) V_e = 6.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3; (2) V_f = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3; (3) V_l = 1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3, V_g = 9.9 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

$$6.4 \quad \frac{W}{Q} = 7.4\%$$

$$6.5 \quad \text{使冰的熔点降低 } 1^\circ\text{C} \text{ 需要增大 } 134 \text{ atm, 即 } \frac{dp}{dT} = 1.34 \times 10^2 \text{ atm}\cdot\text{K}^{-1}.$$

$$6.6 \quad \frac{dT}{dp} = 7.52 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}; \Delta T = \left[\frac{dT}{dp} \right] \Delta p = 0.752 \text{ K}; T_m = (600 + 0.752) \text{ K} = 600.752 \text{ K}.$$

$$6.7 \quad \text{升华热 } L_s = 130 \text{ kJ/mol}.$$

$$6.8 \quad T_f = 373.51 \text{ K}.$$

$$6.9 \quad \text{汽化热 } L_v = 2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}.$$

$$6.10 \quad \frac{1}{T_f} = \frac{1}{373.15 \text{ K}} + \frac{\mu g}{T_0 L_v} z.$$

6.11 略.

$$6.12 \quad p_c = 52 \text{ atm}; T_c = 157 \text{ K}.$$

附录 常用常数表

阿伏伽德罗常量 $N_A = (6.022\ 045 \pm 0.000\ 031) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

标准状态下理想气体的摩尔体积

$$v_0 = (2.241\ 383 \pm 0.000\ 070) \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

气体常数 $R = (8.314\ 41 \pm 0.000\ 26) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

玻尔兹曼常量 $k = (1.380\ 662 \pm 0.000\ 044) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

普朗克常量 $h = (6.626\ 176 \pm 0.000\ 036) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

电子电荷 $e = (1.602\ 189\ 2 \pm 0.000\ 004\ 6) \times 10^{-19} \text{ C}$

电子静质量 $m_e = (9.109\ 534 \pm 0.000\ 047) \times 10^{-31} \text{ kg}$

真空光速 $c = (2.997\ 924\ 58 \pm 0.000\ 000\ 012) \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

斯特藩-玻尔兹曼常量

$$\sigma = (5.670\ 32 \pm 0.000\ 71) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$$

标准大气压 $1 \text{ atm} = 101\ 325 \text{ Pa}$

电子伏特 $1 \text{ eV} = (1.602\ 177\ 33 \pm 0.000\ 000\ 49) \times 10^{-19} \text{ J}$

原子质量单位 $1 \text{ u} = (1.660\ 540\ 2 \pm 0.000\ 001\ 0) \times 10^{-27} \text{ kg}$